

# Studien zum Zusammenhang elektrochemischer und struktureller Charakteristika in geordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen

Dissertation  
Tim Herdt, M.Sc.

März 2018



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische  
und Physikalische Chemie

---

# **Studien zum Zusammenhang elektrochemischer und struktureller Charakteristika in geordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen**

**vom Fachbereich Chemie**

**der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

**von Tim Herdt, M.Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann

Darmstadt 2018

---

---

Herdt, Tim: **Studien zum Zusammenhang elektrochemischer und struktureller Charakteristika  
in geordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen**

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Tag der Einreichung: 21.03.2018

Tag der mündlichen Prüfung: 28.05.2018

Veröffentlicht unter den vom Gesetz vorgesehenen Nutzungsrechten gemäß UrhG

---

---

**Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:**

*Bud type carbon nanohorns: materials for high pressure CO<sub>2</sub> capture and Li-ion storage*

D. J. Babu, T. Herdt, Sherif Okeil, M. Bruns, R. Staudt, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 14267-14275.

**Posterbeitrag:**

*Templatgestützte Synthese von orientierten Wolframtrioxid-Nanostäben und Wolframbronzen M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>*

Tim Herdt und Jörg J. Schneider

GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013, 01. – 04. September **2013**, Darmstadt, Deutschland.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

Danksagung	iv
Kurzfassung	v
Abstract	vi
Abkürzungsverzeichnis	vii
Teil I: Studien zum Zusammenhang elektrochemischer und struktureller	1
Charakteristika in geordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen	1
I-1    Einleitung	1
I-1.1    Lithium-Ionen-Batterien	4
I-1.1.1    Elektrochemische Grundlagen und Kenngrößen von Batterien	8
I-1.1.2    Mechanismen zur Inkorporation von Lithium-Ionen durch Metalloxide	13
I-1.1.3    Kathodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien	16
I-1.1.4    Anodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien	20
I-1.1.5    Optimierungsmöglichkeiten von Elektrodenmaterialien und Elektroden in Li-Ionen-Batterien	38
I-1.1.6    Elektrochemische Charakterisierungsmethoden	43
I-1.2    Methoden zur Darstellung nanoskaliger Elektrodenmaterialien	49
I-1.2.1    Sol-Gel-Verfahren	49
I-1.2.2    Templatverfahren zur Steuerung der Morphologie von Nanostrukturen	52
I-2    Ergebnisse und Diskussion	54
I-2.1    Charakterisierung der Template zur Darstellung vertikal angeordneter Metalloxid- Nanodrahtarchitekturen	54
I-2.2    Darstellung und Charakterisierung der Wolframtrioxid-Nanodrahtarchitekturen	55
I-2.3    Elektrochemische Charakterisierung der WO <sub>3</sub> -Nanodrahtarchitekturen	63
I-2.3.1    Elektrochemische Charakterisierung ungeordneter WO <sub>3</sub> -Nanodrähte	63
I-2.3.2    Untersuchung des Einflusses vertikal angeordneter WO <sub>3</sub> -Nanodrahtarchitekturen auf ausgewählte elektrochemische Leistungsparameter	69
I-2.4    Entwicklung eines Kompositmaterials bestehend aus WO <sub>3</sub> -Nanodrahtarchitekturen und Kohlenstoff	72
I-2.4.1    Charakterisierung der karbonisierten Saccharose	73
I-2.4.2    Darstellung und Charakterisierung des WO <sub>3</sub> /C-Kompositmaterials	81
I-2.4.3    Elektrochemische Charakterisierung des WO <sub>3</sub> /C-Kompositmaterials	86
I-2.4.4    Untersuchungen zur strukturellen Stabilität des WO <sub>3</sub> /C-Kompositmaterials bei der Zyklisierung	96
I-2.4.5    Untersuchung des Vorteils der vertikalen Anordnung des WO <sub>3</sub> /C-Kompositmaterials auf ausgewählte Kenngrößen der Li-Ionen-Zellen	105

I-2.5	Herstellung von LiCoO <sub>2</sub> -Nanopartikeln als Kathodenmaterial zur Entwicklung einer Li-Ionen-Vollzelle auf Basis des WO <sub>3</sub> /C-Komposits als Anodenmaterial	108
I-2.5.1	Darstellung und Charakterisierung der LiCoO <sub>2</sub> -Nanopartikel	108
I-2.5.2	Elektrochemische Charakterisierung der dargestellten LiCoO <sub>2</sub> -Nanopartikel	117
I-2.6	Präparation und elektrochemische Charakterisierung einer LiCoO <sub>2</sub>   WO <sub>3</sub> /C-Vollzellenanordnung	122
I-2.6.1	Cyclovoltammetrische Charakterisierung der LiCoO <sub>2</sub>   WO <sub>3</sub> /C-Vollzelle	123
I-2.6.2	Galvanostatische Zyklisierung der LiCoO <sub>2</sub>   WO <sub>3</sub> /C-Vollzelle	127
I-2.7	Übertragung des entwickelten Verfahrens zur binderfreien Präparation dreidimensionaler Elektroden	134
I-2.7.1	Darstellung und Charakterisierung der Molybdäntrioxid-Nanodrahtarchitekturen	134
I-2.7.2	Darstellung und Charakterisierung des Molybdänoxid-Kohlenstoff-Kompositmaterials	141
<b>I-3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
<b>Teil II: CNH-Materialien als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien</b>		<b>158</b>
<b>II-1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>158</b>
II-1.1	Struktur und Herstellung von CNH-Materialien	159
II-1.2	Eigenschaften und Anwendungsgebiete von CNH-Materialien	161
<b>II-2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>164</b>
II-2.1	Charakterisierung der nativen sowie CO <sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien	164
II-2.2	Elektrochemische Charakterisierung der CNH-Materialien	169
II-2.3	Charakterisierung der nativen CNH-Materialien nach der Aufreinigung	177
<b>II-3</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>182</b>
<b>Experimenteller Teil</b>		<b>183</b>
E-1	Liste der verwendeten Geräte	183
E-2	Liste der verwendeten Chemikalien	183
E-3	Herstellung der Vorläuferlösungen zur Infiltration der Polycarbonat-Template	184
E-4	Befüllung eines Polycarbonat-Templats	184
E-5	Darstellung der LiCoO <sub>2</sub> -Nanopartikel mittels Sol-Gel-Prozess	185
E-6	Elektrodenpräparation für Li-Ionen-Zellen	186
E-6.1	Präparation der Elektroden auf Basis der WO <sub>3</sub> -Nanodrahtarchitekturen	186
E-6.2	Elektrodenpräparation von WO <sub>3</sub> - und LiCoO <sub>2</sub> -Nanopartikeln	186
E-6.3	Erzeugung von Elektroden basierend auf Metalloxid/Kohlenstoff-Kompositmaterialien	186
E-6.4	Elektrodenpräparation der verschiedenen CNH-Materialien	187
E-7	Präparation von Li-Ionen-Zellen	187
E-8	Aufbau des Messstands und elektrochemische Charakterisierung der Aktivmaterialien	188
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>189</b>

---

Erklärung A	201
Erklärung B	202
Lebenslauf	203

---

## Danksagung

---

An dieser Stelle danke ich allen Personen, die mich während meiner Promotion mit fachlichem und persönlichem Rat unterstützt haben und zum Anfertigen dieser Arbeit beitrugen.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider, der mir nach meiner Bachelor- und Masterarbeit auch die Möglichkeit zur Anfertigung der Doktorarbeit bot. Ich bedanke mich sowohl für das entgegengebrachte Vertrauen, das zur Bearbeitung der Batterie-Thematik notwendig war als auch für die fortwährende Unterstützung in Form von Diskussionen und Ideen über die gesamte Dauer der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und Frau Jun. Prof. Dr. Ulrike Kramm sowie Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger für die Übernahme der Fachprüfungen.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mir während der letzten Jahre eine Hilfe jeglicher Art waren.

Hier gilt mein Dank zu aller erst Dr. Jörg Engstler, der nicht nur durch fachlichen Rat und Hilfe sowie mit TEM-Untersuchungen und Grafiken zur Anfertigung meiner Arbeit beitrug. Auch dein jederzeit offenes Ohr für Probleme aller Art, die lustigen Stunden auch außerhalb des Instituts und für alles was du mir mit auf den Weg gegeben bedanke ich mich. Ohne dich wäre die Zeit innerhalb der Arbeitsgruppe nicht dieselbe gewesen.

Frau Dipl.-Ing. Ildiko Balog, meiner langjährigen Labor- und Büropartnerin, die mich vor allem in meiner Anfangszeit bei der Organometallchemie jederzeit unterstützt hat, danke ich im Besonderen. Auch du und die Gespräche mit dir waren ein Grund dafür, weshalb ich mich in der Arbeitsgruppe immer wohl gefühlt habe.

Herrn M.Sc. Silvio Heinschke gehört mein Dank für zahlreiche XRD-Messungen. Zudem warst du ein wichtiger Faktor für die unvergleichliche Stimmung in unserem Büro.

Bei Herrn Dr. Thorsten Heinlein und M.Sc. Sherif Okeil bedanke ich mich für die Raman-Untersuchung einer Vielzahl von Proben sowie die netten Gespräche.

Danke auch an Herrn Dr. Deepu Babu, der in Kooperation mit Herrn Dr. Michael Bruns vom KIT bei der Untersuchung und Auswertung meiner Materialien mittels XPS half.

Auch den Mitarbeitern des Instituts, Herrn Fred Toran und Frau Annette Przewosnik sei an dieser Stelle für die Bestellung der Chemikalien und die Gespräche über alltägliche Dinge gedankt.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Ralf Riedel der den Zugang zum Mikro-Raman-Spektrometer und die Glove-Box zur Präparation der Batterien ermöglichte. Hierbei gilt mein Dank auch den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe Dr. Jan Kaspar, Dr. Magdalena Joanna Graczyk-Zajac und M. Sc. Dragoljub Vrankovic, die immer offen gegenüber Fragen und Problemstellungen waren.

Ein großes Dankeschön verdienen auch die Studierenden, die mir in ihren Projektarbeiten zur Fertigstellung meiner Arbeit behilflich waren, worunter M.Sc. Daniel Deckenbach, B.Sc. Isabelle Büschges und B.Sc. Sabine Kanbach zu erwähnen sind. Vor allem M.Sc. Daniel Deckenbach....er weiß warum.

Familie, Freunden und Bekannten.

Meinen Eltern.

---

## Kurzfassung

---

Die vorliegende Arbeit behandelte die Präparation und Anwendbarkeit dreidimensional angeordneter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen auf Basis von Wolframtrioxid  $\text{WO}_3$  als Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Batterien. Zur Darstellung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen wurde ein Exotemplatverfahren verwendet, bei dem das Befüllen von Polycarbonat-Template durch Vakuuminfiltration mit dem  $\text{WO}_3$ -Vorläufer Ammoniumparawolframat erfolgte. Nach der Befüllung, Trocknung und Entfernung des Templats durch Sauerstoffplasma wurden die erhaltenen Grünkörper kalziniert, sodass sich die gewünschten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen in Form einer Negativreplik des PC-Templats ergaben. Beruierend auf diesen angeordneten, zusammenhängenden  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten fand die Herstellung einer dreidimensionalen Elektrode zum Einsatz in Li-Ionen-Zellen statt. Zur Umsetzung dieses Ziels empfahl sich die Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit einer wässrigen Saccharose-Lösung und anschließender Karbonisierung. Die Charakterisierung der resultierenden binderfrei erzeugten dreidimensionalen Elektrode bestätigte die Darstellung eines Kompositmaterials, das aus den von einer Kohlenstoffmatrix umgebenen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten aufgebaut ist. Sowohl die vertikale Anordnung als auch die Dimensionen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte wurden bei dieser Art der Elektrodenpräparation nicht signifikant beeinflusst. Die Effektivität der dreidimensionalen Elektrodengeometrie sowie der Kohlenstoffmatrix zur Optimierung der Elektroden einer Li-Ionen-Zelle wurde eindeutig demonstriert. So konnten für das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial Kapazitäten von 559 und 447 mAh/g nach 20 bzw. 50 Zyklen erhalten, die sich damit über der theoretischen Kapazität von Graphit (372 mAh/g) und im Bereich von 81-65 % der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$  (693 mAh/g) befinden. Bei Vernachlässigung des Gewichts der elektrochemisch nahezu inaktiven Kohlenstoffmatrix zur Bestimmung der Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials wurden Kapazitäten in Höhe der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$  erzielt, die nach 50 Zyklen noch 81 % der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$  betrug (559 mAh/g). Die ermittelten Kapazitäten sind die höchsten Werte für eindimensionale  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte in monokliner Phase und verdeutlichen die erfolgreiche Umsetzung sowie Erzeugung einer dreidimensionalen Elektrode, basierend auf den vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Präparation und elektrochemische Charakterisierung einer Li-Ionen-Vollzelle mit dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial als Anoden- und  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial. Durch die Vorab-Lithiierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials als Konditionierungsschritt konnte der hohe Konsum an Li-Ionen zur Ausbildung der SEI auf Seiten der  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Anode innerhalb der ersten Zyklen kompensiert werden. Infolgedessen wurden Kapazitäten von 121-94 mAh/g in den ersten 20 Zyklen erzielt, die die Kapazitäten einer Vollzelle ohne Vorab-Lithiierung um bis zu 100 % übertreffen.

Des Weiteren wurden das Exotemplatverfahren sowie die binderfreie Methode zur Präparation dreidimensionaler Elektroden auf Molybdäntrioxid  $\text{MoO}_3$  übertragen. Aus der Elektrodenpräparation ging ein  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial hervor, dessen elektrochemische Charakterisierung den positiven Effekt der Kohlenstoffmatrix um die Metalloxid-Nanodrähte bestätigt. Folglich konnte durch die Zyklisierung des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials innerhalb der ersten 60 Zyklen eine Kapazität im Bereich von 750-850 mAh/g erhalten werden, die sich auf einem Niveau mit der theoretischen Kapazität von  $\text{MoO}_2$  (838 mAh/g) sowie anderen aus der Literatur bekannten Molybdänoxiden befindet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften binderfrei präparierter Elektroden auf Basis von CNH-Materialien für den Einsatz als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien untersucht. Die Kapazitäten modifizierter CNH-Materialien betrugen nach 200 Zyklen 317 mAh/g und sind im Vergleich zu nativen CNH-Materialien 125 % höher.

---

## Abstract

---

The present thesis primarily addresses the preparation and application of three-dimensional metal oxide nanorod architectures based on tungsten trioxide  $\text{WO}_3$  as electrode material for Li-ion batteries. As starting nanostructured material, the synthesis of the  $\text{WO}_3$  nanorod architectures was successfully achieved using a template-assisted process. Therefore, a polycarbonate template was vacuum infiltrated by an aqueous solution of ammonium paratungstate as  $\text{WO}_3$  precursor. The loaded template was dried, followed by template removal in oxygen plasma. The resulting green bodies were calcined, leading to the desired  $\text{WO}_3$  nanorod architectures as a negative replica of the PC template. The fabrication of a three-dimensional electrode as anode in Li-ion cells was realized, using the  $\text{WO}_3$  nanorod architectures. This involved the attachment and preservation of the arranged  $\text{WO}_3$  nanorod structure. In order to achieve this goal, the synthesized  $\text{WO}_3$  nanorod architectures were infiltrated by an aqueous sucrose solution and carbonized. The material characterization of the resultant binder-free, 3D electrodes confirmed the formation of a nanoscaled composite material comprising of the  $\text{WO}_3$  nanorods encapsulated by a carbon matrix, without any significant influence on the vertical alignment as well as the dimensions of the  $\text{WO}_3$  nanorods. The effectiveness of such three-dimensional electrode geometry embedded in the carbon matrix for enhancing the performance of Li-ion cells was clearly demonstrated by galvanostatic cycling of the  $\text{WO}_3/\text{C}$  composite material. In particular, discharge capacities of 559 and 447 mAh/g were obtained after 20 and 50 cycles, respectively, exceeding the theoretical capacity of graphite (372 mAh/g) and approaching 81-65 % of the theoretically predicted capacity of  $\text{WO}_3$  (693 mAh/g). Taking into account that the capacity contributions from the carbon matrix is minimal and neglecting its weight to determine the capacity of the  $\text{WO}_3/\text{C}$  composite, capacities equal to the theoretical capacity of  $\text{WO}_3$  were achieved, which dropped down to only 81 % of the theoretical capacity of  $\text{WO}_3$  after 50 cycles (559 mAh/g). In comparison with general traditional approaches, the achieved capacities are the one of the highest values for one-dimensional  $\text{WO}_3$  nanorods in monoclinic phase. So, the successful generation and efficiency of a three-dimensional electrode based on vertically aligned  $\text{WO}_3$  nanorod architectures is confirmed.

In the subsequent part of this thesis, the cycling behavior of a Li-ion full cell consisting of the  $\text{WO}_3/\text{C}$  composite material as an anode and  $\text{LiCoO}_2$  as cathode was investigated. By performing a pre-lithiation of the  $\text{WO}_3/\text{C}$  composite material as pre-conditioning step, the high consumption of Li-ions for the formation of the SEI on the  $\text{WO}_3/\text{C}$  anode could be compensated during the first few charge-discharge cycles. As a result, capacities as high as 121-94 mAh/g were obtained within the first 20 cycles, exceeding the capacity of a full cell without pre-lithiated anode by up to 100 %.

Finally, the developed template-assisted process and the binder-free preparation of three-dimensional electrodes were transferred to molybdenum trioxide  $\text{MoO}_3$ . The employed electrode preparation technique resulted in a  $\text{MoO}_x/\text{C}$  composite material, whose electrochemical characterizations demonstrated the enormous beneficial effect of the carbon matrix around the metal oxide nanorods as well. Thus, capacities in the range of 750-850 mAh/g within the first 60 cycles for the  $\text{MoO}_x/\text{C}$  composite were achieved, matching that of the theoretical capacity of  $\text{MoO}_2$  (838 mAh/g) and other molybdenum oxides known from existing literature.

The last part of this thesis addresses the electrochemical characterization of binder-free prepared carbon nanohorns as anode material for Li-ion batteries. After 200 cycles a capacity of 317 mAh/g for modified CNHs is obtained, which is more than twice that of native CNHs.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

### Allgemein

$a$	Aktivität
AHM	Ammoniumheptamolybdat
APT	Ammoniumparawolframat ( <i>ammonium paratungstate</i> )
BET	Brunauer-Emmet-Teller (Messmethode zur Bestimmung von Oberflächen)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CV	Cyclovoltammetrie
CNH-Material	Kohlenstoffnanohorn ( <i>carbon nanohorn</i> )
CNT	Kohlenstoffnanoröhre ( <i>carbon nanotube</i> )
$D$	Diffusionskoeffizient / $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
DMC	Dimethylcarbonat
$E^\circ$	Standardpotential / V
$E$	Potential / V
$\Delta E^\circ$	Potentialdifferenz bei Standardbedingungen / V
$\Delta E$	Potentialdifferenz / V
EC	Ethylencarbonat
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
$F$	Faraday-Konstante / $96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ bzw. $26,8 \frac{\text{Ah}}{\text{mol}}$
$\eta$	Überspannung / V
$\Delta_r G^\circ$	Freie Standardreaktionsenthalpie / $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\Delta_r G$	Freie Reaktionsenthalpie / $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
GCPL	Galvanostatische Zyklisierung mit Potentialgrenze ( <i>galvanostatic cycling with potential limitation</i> )
Gew.-%	Gewichtsprozent
HT	Hochtemperatur
$I$	Elektrischer Strom / A
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
$L_{\text{ion}}^2$	Diffusionslänge der Li-Ionen / m
$L_{e^-}$	Transportweg der Elektronen / m
LCO	Lithiumcobaltoxid
LMO	Lithiummangan(III, IV)-oxid
LFP	Lithiumeisenphosphat
LT	Niedrigtemperatur ( <i>low temperature</i> )
$m$	Masse / g
$M$	Molare Masse / $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
MS	Massenspektrometrie
Mol	Stoffmenge / mol

NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
$P$	Leistung / W
PC	Polycarbonat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
$Q$	Kapazität / Ah
$Q_{theo}$	Theoretische Kapazität / Ah
$Q_R$	Reaktionsquotient
$R$	Elektrischer Widerstand / $\Omega$
$R_{Gas}$	Ideale Gaskonstante $\left(8,314 \frac{J}{mol \cdot K}\right)$
SAED	Elektronenbeugung eines ausgewählten Bereichs ( <i>selected area electron diffraction</i> )
STP	Standardbedingungen ( <i>Standard Temperature and Pressure</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop ( <i>scanning electron microscope</i> )
$\tau$	Zeitliche Abhängigkeit der Diffusion von Li-Ionen / s
$t$	Zeit / min
$T$	Temperatur / $^{\circ}C$
TG	Thermogravimetrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop ( <i>transmission electron microscope</i> )
$U^{\circ}$	Leerlaufspannung bei Standardbedingungen / V
$U$	Leerlaufspannung / V
$U_{Arbeit}$	Arbeitsspannung / V
$W_{theo}$	Theoretische Energie / J
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie ( <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie ( <i>X-ray powder diffraction</i> )
$z$	Anzahl der übertragenen Elektronen
z. B.	zum Beispiel

## Einheiten

a. u.	Willkürliche Einheit ( <i>arbitrary units</i> )
A	Ampere (elektrische Stromstärke)
Ah	Amperestunden (elektrische Ladung)
cm	Zentimeter (Längeneinheit, $10^{-2}$ m)
eV	Elektronenvolt (Energie)
g	Gramm (Gewicht)
$^{\circ}C$	Grad Celsius (Temperatur)
h	Stunde (Zeit)
J	Joule (Energie)
kg	Kilogramm (Gewicht, $10^3$ g)
L	Liter (Volumen)
mbar	Millibar (Druck)
min	Minute (Zeit)
mg	Milligramm (Gewicht, $10^{-3}$ g)
mL	Milliliter (Volumen, $10^{-3}$ L)
mmol	Millimol (Stoffmenge, $10^{-3}$ mol)



---

nm	Nanometer (Längeneinheit, $10^{-9}$ m)
s	Sekunde (Zeit)
sccm	Standardkubikzentimeter pro Minute
V	Volt (elektrische Spannung)
W	Watt (Leistung)
Wh	Wattstunde (Energie)

# Teil I: Studien zum Zusammenhang elektrochemischer und struktureller Charakteristika in geordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen

## I-1 Einleitung

Die Entwicklung leistungsfähiger elektrochemischer Energiespeichersysteme zur Applikation in portablen Elektronikgeräten, für die Elektromobilität oder auch die Speicherung von erneuerbaren Energien ist angesichts des steigenden Energiebedarfs und zunehmender CO<sub>2</sub>-Emissionen unabdingbar. Aus diesem Grund sind Energiespeichersysteme in Form von Lithium-Ionen-Batterien<sup>1</sup>, die gegenüber anderen Batteriesystemen, wie Nickel-Metallhydrid-, Nickel-Cadmium- und Blei-Batterien, beispielsweise durch ihre spezifische Energie, Energiedichte, hohe Zellspannung, größeren Temperaturbereich und lange Lebensdauer ausgezeichnet sind, von besonderer Relevanz (Abbildung I-1).<sup>[1–8]</sup>

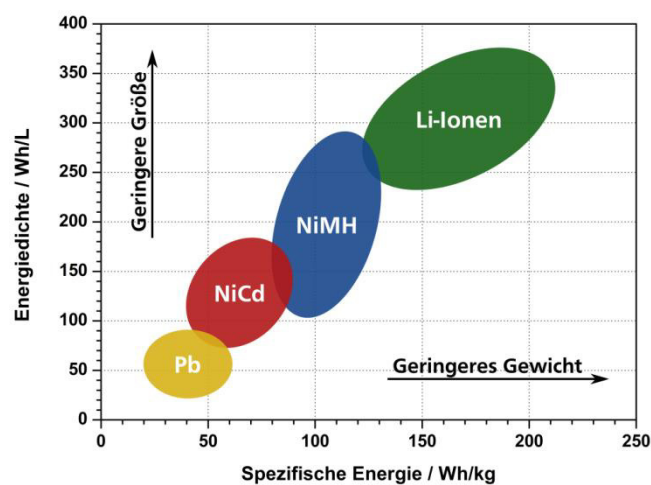


Abbildung I-1: Vergleich verschiedener Batteriesysteme in Bezug auf ihre Energiedichte und spezifische Energie. Die Pfeile weisen auf die Strategie zur Entwicklung kleinerer und leichter Batterien hin.<sup>[9]</sup> Die Abkürzungen Pb, NiCd, NiMH sowie Li-Ionen entsprechen Blei-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- bzw. Lithium-Ionen-Batterien.

Um die Entwicklung der Li-Ionen-Batterien voranzutreiben, wird unter anderem die Substitution der Interkalationsverbindungen wie Graphit und LiCoO<sub>2</sub> durch Batteriematerialien mit Konversionsmechanismus erforscht.<sup>[3,5,8,10–12]</sup> Aus dieser Substitution resultierend, soll die Limitierung der spezifischen Kapazität von Interkalationsverbindungen, die sich aus der maximalen Übertragung eines Elektrons pro Übergangsmetall bei Reaktion mit Li-Ionen ergibt, überwunden werden. Dies lässt sich mit der vollständigen chemischen und strukturellen Umwandlung von Konversionsmaterialien, z. B. NiO, CoO, FeO, bei ihrer Reaktion mit Li-Ionen erklären. Die Konversionsreaktion, bei der die verschiedenen Oxidationsstufen des Übergangsmetalls verwendet und bis zu sechs Elektronen pro Übergangsmetall übertragen werden, kann zu einer deutlichen Steigerung der spezifischen Kapazität von Li-Ionen-Batterien führen.<sup>[1,2,5,8,12]</sup> Jedoch ist die eindeutige Abgrenzung und Klassifizierung von Übergangsmetalloxiden in Interkalations- und Konversionsmaterialien mitunter komplex. Beispielsweise sind Oxide des Wolframs und Molybdäns, wie WO<sub>3</sub> oder MoO<sub>3</sub>, in der Lage durch Interkalation, aber auch Konversion bzw. einer Kombination beider Prozesse mit Li-Ionen zu reagieren.<sup>[10,11,13–17]</sup> Deshalb sind Wolfram- und

<sup>1</sup> Batterien lassen sich generell in Primär- und Sekundärbatterien klassifizieren. Während Primärbatterien nach ihrer Anwendung und Entladung nicht wiederaufladbar sind, können Sekundärbatterien, auch als Akkumulatoren bezeichnet, erneut aufgeladen werden und sind mehrfach zu verwenden.<sup>[1,32]</sup> In der vorliegenden Arbeit ist, falls nicht anders deklariert, unter dem Begriff der Batterie eine Sekundärbatterie zu verstehen.

Molybdänoxide zum einen als Modelle zur Aufklärung der (elektro-)chemischen Prozesse zur Initiierung der Konversionsversionsreaktion von Interesse.<sup>[10,11,15–17]</sup> Zum anderen weisen  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  gegenüber dem konventionellen Anodenmaterial Graphit (372 mAh/g) hohe theoretische Kapazitäten von 693 bzw. 1117 mAh/g auf, die ihre Anwendung in zukünftigen Li-Ionen-Batterien empfehlen.<sup>[1,2,4,18,19]</sup> Da sich die mit diesen hohen Kapazitäten der Konversionsmaterialien einhergehenden, chemischen und strukturellen Prozesse auf die Lebensdauer der betriebenen Li-Ionen-Batterien auswirken können, sind neben der Substitution von Interkalationsverbindungen weitere Optimierungsmöglichkeiten zu entwickeln.<sup>[1,3,5,8,12]</sup> Hierzu zählt unter anderem die Modifizierung bestehender Batteriematerialien im nanoskaligen Bereich, die sich durch den Einsatz der Nanotechnologie bietet.<sup>[1,20–22]</sup> Mit ihrer Hilfe lässt sich z. B. die Morphologie der Batteriematerialien ändern, sodass anstelle der konventionellen Partikel im mikroskaligen Bereich, ein- oder zweidimensionale<sup>2</sup> Nanomaterialien als Kathoden- oder Anodenmaterialien eingesetzt werden können. Das deutlich erhöhte Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis ein- oder zweidimensionaler Nanomaterialien kann durch die Vergrößerung diverser Grenzflächen den erforderlichen Ionentransport zur Funktion einer Li-Ionen-Batterie optimieren und zu ihrer Leistungssteigerung führen.<sup>[1,20–22]</sup> In weiterer Konsequenz ist jedoch nicht nur die Dimension der Batteriematerialien, sondern auch die Geometrie der eingesetzten Elektroden zu berücksichtigen.<sup>[23–26]</sup> Um der voranschreitenden Verkleinerung elektronischer Geräte folgen zu können, müssen auch die Li-Ionen-Batterien geringere Dimensionen aufweisen. Hierbei ist problematisch, dass bei konventionell zweidimensional konstruierten Elektroden eine große Elektrodenfläche für die gewünschte Leistung bzw. Kapazität der Li-Ionen-Batterie erforderlich ist und so eine Limitierung der flächenbezogenen Kapazität im Bereich von  $0,5 \text{ mAh/cm}^2$  resultiert (Abbildung I-2 b)).<sup>[23–25]</sup>

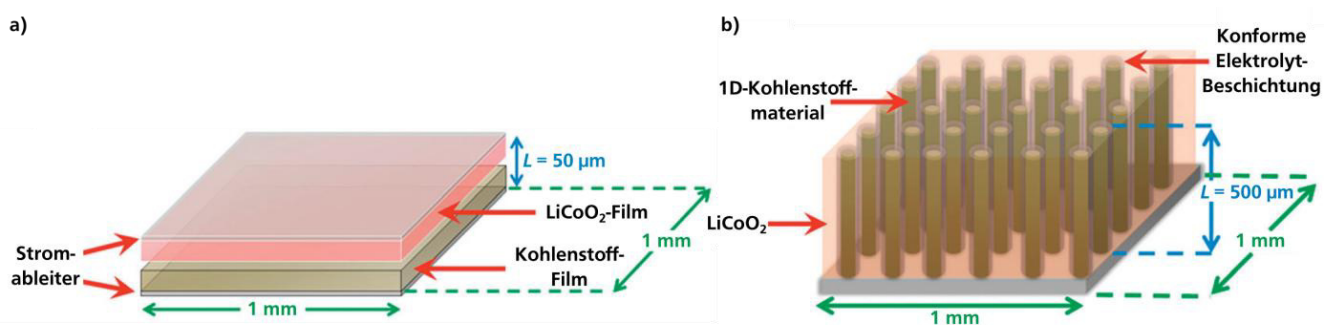


Abbildung I-2: Schematische Darstellung einer zweidimensionalen (a)) und dreidimensionalen Elektrodengeometrie (b)). Die Dimensionen der Elektrodenysteme sind veranschaulicht, wobei  $L$  ihre unterschiedliche Höhe hervorhebt.<sup>[23]</sup>

Eine Erhöhung der Filmdicke des elektrochemisch aktiven Elektrodenmaterials zur Kapazitätssteigerung ist aufgrund zunehmender mechanischer Instabilitäten der Elektrodenysteme nicht möglich. Dementsprechend ist zur Überwindung der Limitierung durch 2D-Elektroden, z. B. eine geeignete dreidimensionale Konstruktion zu generieren. Durch den dreidimensionalen Aufbau einer Elektrode ist bei gleichbleibender Elektrodenfläche eine deutlich höhere Kapazität, die im Bereich von  $10 \text{ mAh/cm}^2$  liegen kann, zu erhalten.<sup>[23–25]</sup> Eine Möglichkeit zur Umsetzung dieser Elektrodengeometrie kann durch die Verwendung nanoskaliger, vertikal angeordneter, eindimensionaler Strukturen erzielt werden (Abbildung I-2 b)).<sup>[23–26]</sup>

<sup>2</sup> In dieser Arbeit wird die Morphologie von Materialien nach Definition der Zwei-, Ein- und Nulldimensionalität (2D, 1D, 0D) klassifiziert. Folglich soll mit den Begriffen 2D, 1D und 0D eine filmartige ( $xy \gg z$ ), eine gerichtete ( $x \gg yz$ ) und eine sphärische ( $x = y = z$ ) Ausdehnung der Materialform bezeichnet werden.

---

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die elektrochemische Charakterisierung und Überprüfung des theoretischen Vorteils einer dreidimensionalen Elektrodengeometrie im Anwendungsbereich der Li-Ionen-Batterien auf Basis vertikal angeordneter  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen. Entgegen den in der Literatur beschriebenen Methoden zur Herstellung von  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten, wie die chemische Gasphasenabscheidung<sup>[27]</sup>, thermisches Verdampfen<sup>[28]</sup>, Hydrothermalverfahren<sup>[29]</sup>, Anodisierung<sup>[30]</sup>, oder Templatprozesse beruhend auf porösem Aluminiumoxid<sup>[31]</sup>, wird in dieser Arbeit ein Exotemplatprozess unter Verwendung von flexiblen Polycarbonat-Templaten eingesetzt. Bei dem angewendeten Exotemplatprozess werden die Polycarbonat-Templates mit Hilfe von Vakuumfiltration mit dem  $\text{WO}_3$ -Vorläufer Ammoniumparawolframat befüllt. Nach der Befüllung und Entfernung des Polycarbonat-Templats sind die erhaltenen Nanodrahtarchitekturen zu charakterisieren. Daran anschließend ist die Präparation einer dreidimensionalen Elektrode, basierend auf den dargestellten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, durch die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zu realisieren. Die Anforderungen an das Verfahren zur Erzeugung der 3D-Elektrode sind sowohl die Gewährleistung des strukturellen Erhalts der Nanodrahtarchitektur als auch die Kompensation des Ohmschen Widerstands entlang der Nanodrähte, ausgelöst durch deren limitierte elektrische sowie ionische Leitfähigkeit. Nach der Herstellung entsprechender 3D-Elektroden werden diese im Einsatz als Anode in Li-Ionen-Zellen via Cyclovoltammetrie (CV) und galvanostatischer Zyklisierung mit Potentialgrenze (GCPL, *galvanostatic cycling with potential limitation*) elektrochemisch untersucht und der Vorteil einer derartigen Elektrodengeometrie herausgearbeitet. Dies ist von besonderem Interesse, da die in der Literatur beschriebenen  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen nicht als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien untersucht wurden, sodass die elektrochemische Charakterisierung dreidimensionaler  $\text{WO}_3$ -Elektroden ein Novum dieser Arbeit darstellt. Aus diesem Grund ist auch der Effekt verschiedener Lade- und Entladeraten sowie unterschiedlicher Spannungsbereiche auf die strukturelle Stabilität der dreidimensionalen  $\text{WO}_3$ -Elektroden nach ihrer Zyklisierung zu analysieren. Die Relevanz dieser Untersuchung wird insbesondere durch den  $\text{WO}_3$  inhärenten Mechanismus zur Li-Ionen-Inkorporation nach dem Schema der (De-)Interkalation und Konversion deutlich.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit ist die mögliche Präparation und Funktion einer Li-Ionen-Vollzellenanordnung mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathode und der dreidimensionalen  $\text{WO}_3$ -Elektrode als Anode zu untersuchen. Eine Kombination dieser zwei Aktivmaterialien im Einsatz als Kathode bzw. Anode in Li-Ionen-Batterien ist derzeit nicht bekannt. Als abschließendes Ziel dieses Teils der Arbeit ist die verwendete Methode zur Erzeugung der dreidimensionalen, auf angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen beruhenden Elektroden auf ein anderes Übergangsmetalloxid, in diesem Falle  $\text{MoO}_3$ , zu übertragen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird Einsatzmöglichkeit verschiedener CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien untersucht (Seite 158ff).

## I-1.1 Lithium-Ionen-Batterien

Im Allgemeinen handelt es sich bei Batterien um Bauelemente, die sowohl zur Speicherung von Energie als auch der umkehrbaren Transformation chemischer in elektrische Energie eingesetzt werden können.<sup>[1,32]</sup> Dies wird durch Redoxreaktionen ermöglicht, die im Falle einer Lithium-Ionen-Batterie auf dem Transport und der reversiblen Bindung von Li-Ionen innerhalb der Batterie basieren. Um diese Prozesse und damit die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterien nachvollziehen zu können, soll zunächst näher auf ihren Aufbau eingegangen werden. Prinzipiell sind konventionelle Lithium-Ionen-Batterien, die aus einem Zusammenschluss einzelner Batteriezellen bestehen können, aus zwei Elektroden, der positiven und negativen Elektrode, einem Elektrolyten und einem Separator, der vor internen Kurzschlüssen schützt, aufgebaut (Abbildung I-3). Häufig sind zudem die Begriffe der Kathode und Anode für die Elektroden einer Li-Ionen-Batterie zu finden, die für die Entladung einer Batterie definiert, der positiven bzw. negativen Elektrode entsprechen.<sup>[1,20,32]</sup>

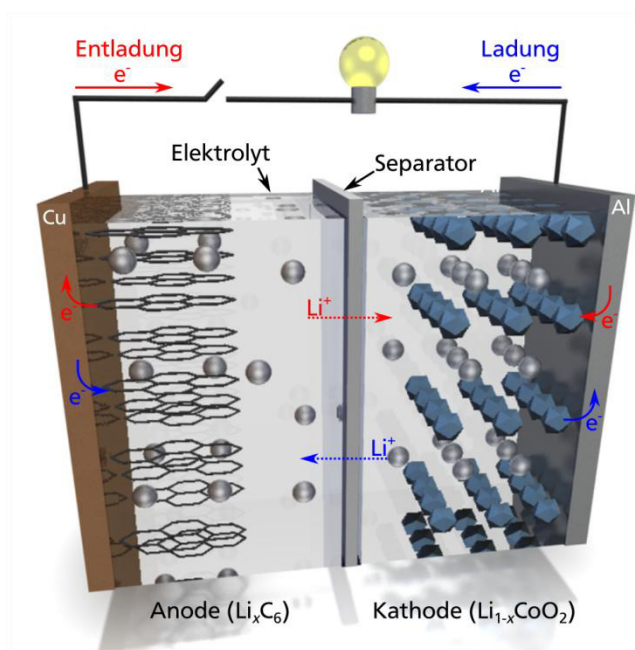


Abbildung I-3: Schematischer Aufbau einer Li-Ionen-Zelle mit Graphit als Anode und LiCoO<sub>2</sub> als Kathode. Die Schichtstruktur des LiCoO<sub>2</sub> ist anhand der blauen Polyeder (CoO<sub>6</sub>) und der interkalierten Li-Ionen (silberne Kugeln) dargestellt. Die roten Pfeile repräsentieren den Transport der Elektronen und Li-Ionen während der Entladung, wohingegen die blauen Pfeile den Transportwegen bei der Ladung der Batteriezelle entsprechen.

Basierend auf den Lithium-Ionen-Batterien, die von Sony 1991 kommerzialisiert wurden, setzen sich die Elektroden der Batterien unter anderem aus meist kristallinen Verbindungen mit ausreichend großen Räumen zur (De-)Interkalation von Li-Ionen zusammen. Unter dem Begriff der (De-)Interkalation wird ein reversibler Mechanismus zur Inkorporation der Li-Ionen durch deren Ein- und Auslagerung in die bzw. aus den entsprechenden Räume(n) der kristallinen Verbindungen, den sogenannten Aktivmaterialien, verstanden (Abbildung I-3). Folglich werden überwiegend lithiierte Metalloxide bzw. graphitische Kohlenstoffe, die über schichtartige Kristallstrukturen verfügen, als Aktivmaterialien für die positive bzw. negative Elektrode der Li-Ionen-Batterie verwendet.<sup>[1,9,32]</sup> Neben diesen Aktivmaterialien enthalten die Elektroden Additive, wie einen elektrisch leitfähigen Zusatz, der die oft schlechte elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials kompensieren soll (Abbildung I-4). Zudem wird ein polymerer Binder beigefügt, der die Adhäsion des Aktivmaterials und des leitfähigen Additivs auf einem Stromab-

leiter gewährleistet. Des Weiteren sollten der Binder sowie der gewählte Stromableiter unter den vorherrschenden Bedingungen innerhalb der Batterie inert gegenüber den elektrochemischen Prozessen sein. Dementsprechend sind allein die Elektroden einer Li-Ionen-Batterie als Multikomponentensystem zu beschreiben.<sup>[1,9,32]</sup>

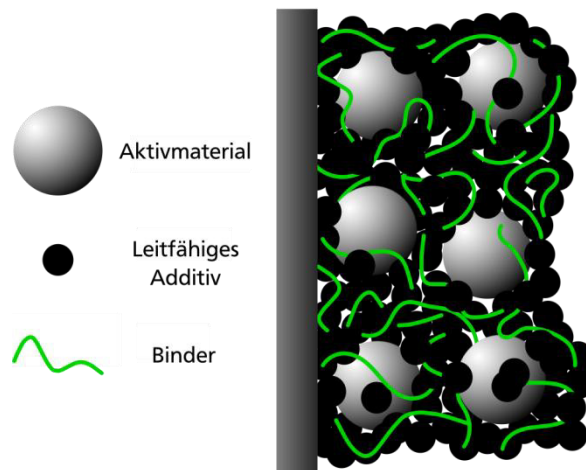


Abbildung I-4: Schematische Darstellung einer Elektrode zum Einsatz in Li-Ionen-Batterien. Neben dem Aktivmaterial, beispielsweise  $\text{LiCoO}_2$ , werden auch elektrisch leitfähige Additive und adhäsiv wirkende, polymere Binder auf dem Stromableiter benötigt.<sup>[32,33]</sup>

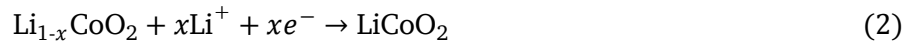
So wird beispielsweise zur Erzeugung einer üblichen Kathode einer Lithium-Ionen-Batterie das Schichtoxid Lithiumcobaltoxid  $\text{LiCoO}_2$  verwendet, welches aufgrund seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit mit einem leitfähigen Additiv, wie Ruß, vermischt wird.<sup>[1,9,32]</sup> Unter Zuhilfenahme eines polymeren Binders, z. B. Polyvinylidenfluorid, findet die Abscheidung dieses Gemisches auf dem Stromableiter Aluminium statt, der während dem Einsatz der Li-Ionen-Batterie innerhalb des Potentialbereichs von 2,5-4,2 V stabil zu betreiben ist (Abbildung I-4). Im Gegensatz dazu findet die Präparation einer Anode zumeist auf Basis von Graphit oder amorphen Kohlenstoffen statt, die nach ähnlicher Methodik auf Kupferfolie als Stromableiter abgeschieden werden. Das leichtere Aluminium kann als Stromableiter der Anode nicht verwendet werden, da das niedrige Potential, das während dem Betrieb der Li-Ionen-Batterie an der Anode anliegt, zu parasitären Lithium-Aluminium-Legierungen als Nebenreaktion führen würde.<sup>[1,32]</sup> Doch nicht nur die Elektroden müssen den elektrochemischen Anforderungen moderner Li-Ionen-Batterien gerecht werden, auch der Elektrolyt benötigt eine entsprechende Zusammensetzung, die z. B. die (elektro-)chemische Stabilität gegenüber den Zellkomponenten, ausreichende ionische Leitfähigkeit sowie geeignete Schmelz- und Siedepunkte garantiert. Aus diesem Grund wird häufig ein Gemisch aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat verwendet, in welchem das Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat gelöst ist.<sup>[1,32]</sup> Der Separator, der die Batterie vor Kurzschlüssen schützt, indem er den Kontakt von Kathode und Anode verhindert, basiert häufig auf chemisch stabilen Polymeren oder Keramiken. Diese sollten den Elektrolyten zügig aufnehmen, über eine ausreichende Porosität verfügen und den selektiven Transport von Li-Ionen zwischen den Elektroden bei niedriger elektrischer Leitfähigkeit erlauben.<sup>[1,32]</sup> Die Relevanz dieses selektiven Li-Ionen-Transports führt direkt zur Funktionsweise einer Li-Ionen-Batterie. Wird der äußere Stromkreis einer Li-Ionen-Batterie, der mit den Stromableitern in Kontakt steht, geschlossen, erfolgt im geladenen Zustand der Li-Ionen-Batterien die Abgabe von Elektronen aus der Anode (Abbildung I-3, rote Pfeile). Diese wandern über die äußere elektrische Verbindung in Richtung Kathode, währenddessen innerhalb der Li-Ionen-



Batterien die gleichzeitige Freisetzung der Li-Ionen aus dem Anodenmaterial, beispielsweise Graphit, resultiert:



Diese freigesetzten Li-Ionen diffundieren im Anschluss durch den Elektrolyt und den für Li-Ionen selektiven Separator zur Kathode. An der Kathode angelangt, werden die Li-Ionen in das Aktivmaterial  $\text{LiCoO}_2$  eingelagert, wozu auch die Elektronen, die das Aktivmaterial über den Stromableiter und das leitfähige Additiv erreichen, erforderlich sind (Abbildung I-5):



Diese Transportwege der Li-Ionen und Elektronen über Elektrolyt sowie Additive weisen nochmals auf die Bedeutung der zuvor dargestellten Anforderungsprofile der einzelnen Zellkomponenten hin. So könnte z. B. ein Verzicht auf leitfähige Additive die Elektronenübertragung zum Aktivmaterial minimieren und damit die Effizienz der Li-Ionen-Batterie limitieren.<sup>[1,32]</sup>

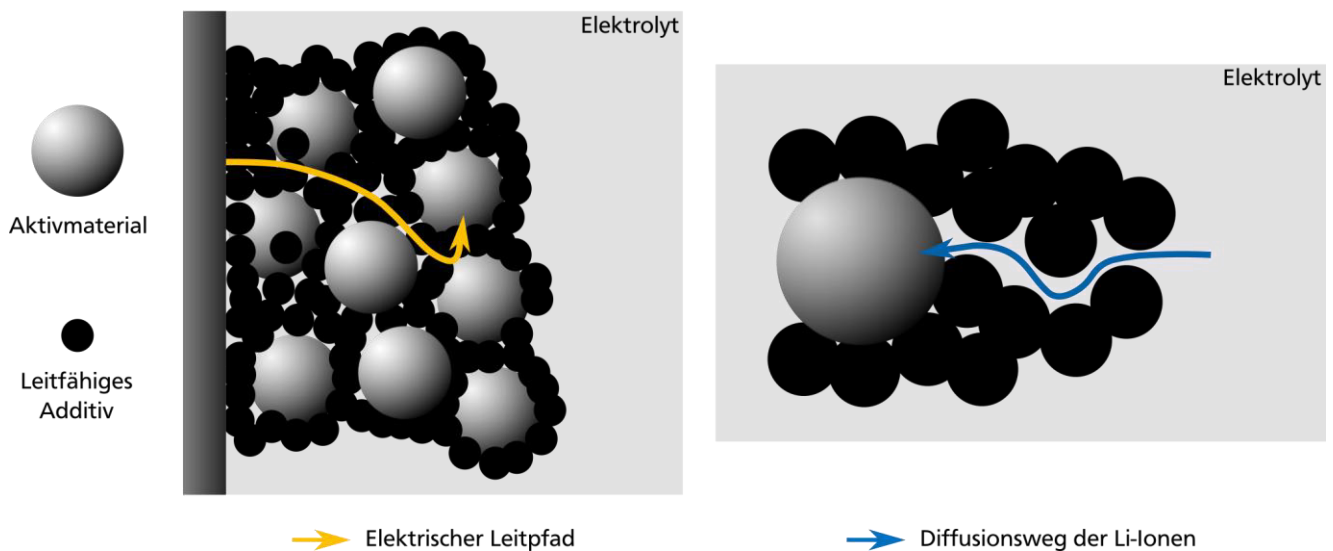


Abbildung I-5: Schematische Darstellung der elektrischen Leitpfade und Diffusionswege der Li-Ionen in Li-Ionen-Batterien.<sup>[33,34]</sup> Während die Elektronen über das leitfähige Additiv zum Aktivmaterial gelangen, wandern die Li-Ionen zwischen dem Additiv durch den Elektrolyten zum Aktivmaterial.

Letztlich findet bei der Entladung einer Li-Ionen-Batterie auf der Anodenseite die Oxidation des Aktivmaterials statt, wohingegen das Kathodenmaterial reduziert wird und sich für das beschriebene Beispiel die folgende Gleichung ergibt:



Wird nach beendeter Entladung der Li-Ionen-Batterie mit der Aufladung begonnen, kehren sich die Redoxprozesse innerhalb der Batterie um. Dementsprechend wandern die Li-Ionen und Elektronen nun von der Kathode zur Anode, wo sie erneut zusammentreffen.

Des Weiteren erfolgt mit den beschriebenen Redoxprozessen der Aktivmaterialien einhergehend, insbesondere während der ersten Ladungen und Entladungen der Li-Ionen-Batterie, die Zersetzung des Elektrolyten an den Grenzflächen zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche.<sup>[1,32,35–37]</sup> Speziell die

anodenseitig und unter irreversiblen Konsum von Li-Ionen stattfindenden elektrochemischen Prozesse der im Elektrolyten enthaltenen Leitsalze, Lösungsmittel sowie Additive sind von Relevanz. So führt zum einen die Reduktion der Leitsalze, z. B.  $\text{LiPF}_6$ , während des ersten Ladevorgangs der Li-Ionen-Batterie zur Entstehung von anorganischen unlöslichen Substanzen, wie  $\text{LiF}$  oder  $\text{Li}_2\text{O}$ .<sup>[1,36,37]</sup> Diese anorganischen Verbindungen präzipitieren auf die Elektrodenoberfläche, auf der sie eine polykristalline und kompakte Schicht erzeugen. Darauf folgenden gehen zum anderen aus der Zersetzung des Lösungsmittels, beispielsweise Ethylencarbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und organische sowie partiell lösliche Verbindungen, unter anderem Lithiumalkylcarbonate  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ , hervor.<sup>[1,36,37]</sup> Die Bildung dieser Zersetzungsprodukte resultiert, entgegen der unlöslichen anorganischen Verbindungen, in einer amorphen und porösen Schicht, welche sich auf der polykristallinen und kompakten Schicht befindet. Folglich entsteht aus den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten eine mehrlagige Grenzschicht zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt, die sogenannte *solid electrolyte interphase* (SEI, Abbildung I-6).<sup>[1,32,36,37]</sup> Diese SEI, deren Bildung sowohl aufgrund des hohen Konsums an Li-Ionen zu einem irreversiblen Kapazitätsverlust führt als auch die Diffusion der Li-Ionen zum Aktivmaterial limitieren kann, ist essentiell für den Betrieb einer Li-Ionen-Batterie. Dies basiert einerseits auf ihrer elektrisch isolierenden und passivierenden Wirkung, die vor weiteren parasitären Nebenreaktionen bei fortlaufender Zyklierung schützt.<sup>[1,36,37]</sup> Daher sollte die SEI idealerweise über eine starke Adhäsion auf dem Aktivmaterial verfügen sowie die Elektrodenoberfläche vollständig umgeben. Andererseits kann durch die selektive und möglichst hohe Leitfähigkeit der SEI für Li-Ionen eine Co-Interkalation des Lösungsmittels in Aktivmaterialien verhindert werden. So ist durch die Ausbildung der SEI beispielsweise eine Exfolierung häufig verwendeter Anoden auf Basis von Graphit zu unterbinden und der Betrieb der Li-Ionen-Batterie gewährleistet.<sup>[1,36,37]</sup>

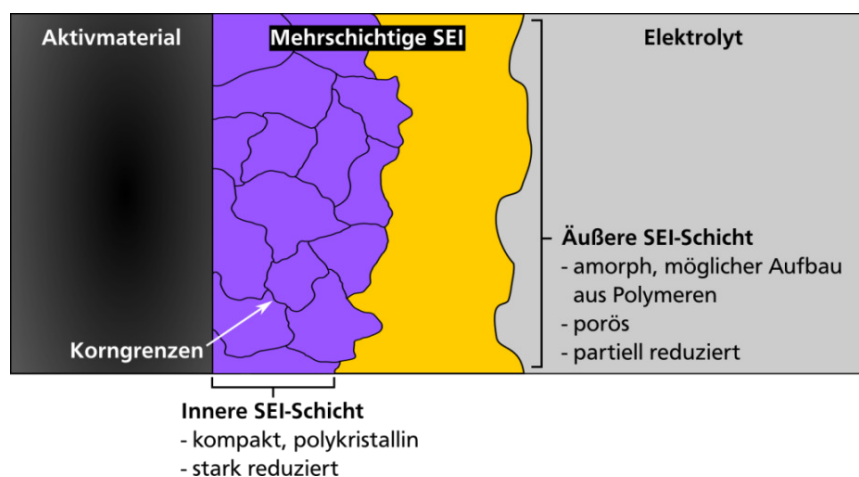


Abbildung I-6: Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der SEI.<sup>[1]</sup>

Weitere wichtige Faktoren zur Funktion einer Li-Ionen-Batterie, die durch die Ausbildung der SEI und ihre genannten Eigenschaften beeinflusst werden, sind beispielsweise eine reduzierte Selbstentladung der Batterie und eine minimierte Bildung von Li-Dendriten. Somit ist die SEI trotz einiger Nachteile für die Lebensdauer, Leistung, Stabilität und Sicherheit einer Li-Ionen-Batterie unabdingbar.<sup>[1,20,32,36,37]</sup>



### I-1.1.1 Elektrochemische Grundlagen und Kenngrößen von Batterien

Die grundlegende Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie basiert auf dem Transport von Li-Ionen und Elektronen innerhalb bzw. außerhalb der Batterie und den damit einhergehenden Redoxprozessen. Ursächlich für den Transport der Elektronen bei geschlossenem Stromkreis ist die Potentialdifferenz, die sich zwischen positiver und negativer Elektrode der Li-Ionen-Batterie ergibt, sobald die Elektroden über den Elektrolyten in Kontakt stehen. Aufgrund der notwendigen Ladungsneutralität innerhalb der Batterie resultiert parallel zum Elektronentransport die Diffusion der Li-Ionen in entsprechender Richtung, sodass die jeweiligen Redoxprozesse an den Elektroden stattfinden können. Daher ist die Potentialdifferenz zwischen der positiven und negativen Elektrode einer elektrochemischen Zelle, auch als elektromotorische Kraft bezeichnet, eine relevante Größe für Li-Ionen-Batterien.<sup>[1,20,38]</sup> Die Bestimmung der Potentialdifferenz  $\Delta E^\circ$  ergibt sich für Standardbedingungen, unter der Annahme eines vernachlässigbaren Stromflusses zwischen den Elektroden und nach eingestelltem Zellgleichgewicht, aus der Differenz der Standardpotentiale der jeweiligen Kathode und Anode:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{Kathode} - E^\circ_{Anode} \quad (4)$$

Die Standardpotentiale von Kathode und Anode, die aus den Reaktionen der Halbzellen resultieren, können der elektrochemischen Spannungsreihe entnommen werden. Alternativ kann die Berechnung der Potentialdifferenz  $\Delta E^\circ$ , die unter den beschriebenen Voraussetzungen bei offenem Stromkreis auch als Leerlaufspannung  $U^\circ$  bezeichnet wird, durch den Zusammenhang mit der Freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r G^\circ$  erfolgen<sup>[1,38]</sup>:

$$U^\circ = \Delta E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{zF} \quad (5)$$

Hierbei wird die Faraday-Konstante mit einem Wert von 96.485 C/mol, was 26,8 Ah/mol entspricht, von  $F$  repräsentiert, wohingegen  $z$  die Zahl an übertragenen Elektronen bei der Reaktion darstellt. Liegen keine Standardbedingungen mehr vor, müssen Gleichungen 4 und 5 modifiziert werden und es ergibt sich für die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  sowie die Leerlaufspannung  $U$ <sup>[1,38]</sup>,

$$\Delta_r G = -zF\Delta E \quad \text{mit} \quad (6)$$

$$U = \Delta E = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (7)$$

Zur Bestimmung der Potentiale der Halbreaktionen von Kathode  $E_{Kathode}$  und Anode  $E_{Anode}$  außerhalb der Standardbedingungen kann die Nernstsche Gleichung (8) verwendet werden. Mit deren Hilfe lassen sich die Potentiale der Halbreaktionen in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und den Aktivitäten  $a$  der reduzierten und oxidierten Spezies, die am Redoxprozess der Halbreaktion beteiligt sind, ermitteln<sup>[1,38]</sup>:

$$E_{Kathode, Anode} = E^\circ_{Kathode, Anode} - \frac{R_{Gas} T}{zF} \ln \left( \frac{a_{red}}{a_{ox}} \right) \quad (8)$$

wobei  $R_{Gas}$  der idealen Gaskonstante und  $E^{\circ}_{Kathode, Anode}$  dem Standardpotential der Kathode bzw. Anode entspricht. Zudem ermöglicht die Nernstsche Gleichung auch die direkte Bestimmung der Leerlaufspannung  $U$  einer Vollzelle mit Redoxprozessen der Form:

$$pA + qB \rightleftharpoons rC + sD \quad (9)$$

durch die Verwendung von Gleichung 10:

$$U = \Delta E = \Delta E^{\circ} - \frac{R_{Gas} T}{zF} \ln Q_R = \Delta E^{\circ} - \frac{R_{Gas} T}{zF} \ln \left( \frac{a_C^r a_D^s}{a_A^p a_B^q} \right) \quad (10)$$

Hierbei stellt  $\Delta E^{\circ}$  die Differenz der Standardpotentiale der Halbreaktionen (Gleichung 4) und  $Q_R$  den Reaktionsquotienten dar.  $A, B, C$  und  $D$  entsprechen den Edukten und Produkten des Redoxprozesses, der innerhalb der Li-Ionen-Batterie erfolgt, wohingegen  $p, q, r$  sowie  $s$  die zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten der reagierenden Spezies sind. Letztlich ist mittels der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  und der Zellspannung  $\Delta E$  abzuschätzen, ob die Zellreaktionen, wie im Beispiel der zuvor beschriebenen Li-Ionen-Batterie basierend auf Graphit und  $\text{LiCoO}_2$ , bei geschlossenem Stromkreis ablaufen (Tabelle I-1).<sup>[1,20,38]</sup>

Tabelle I-1: Übersicht der Prozesse, die innerhalb einer Li-Ionen-Batterie abhängig von  $\Delta_r G$  und  $\Delta E$  stattfinden können.

Erzwungener Prozess	Gleichgewicht	Freiwilliger Prozess
$\Delta_r G > 0$	$\Delta_r G = 0$	$\Delta_r G < 0$
$\Delta E < 0$	$\Delta E = 0$	$\Delta E > 0$
Entspricht: Stromfluss von Kathode ( $\text{LiCoO}_2$ ) zu Anode (Graphit)	Entspricht: Keinem Stromfluss	Entspricht: Stromfluss von Anode (Graphit) zu Kathode ( $\text{LiCoO}_2$ )
Zu beobachten bei: Aufladung der Li-Ionen-Batterie	Zu beobachten bei: Vollständig entladener Li-Ionen- Batterie	Zu beobachten bei: Entladung der Li-Ionen-Batterie

Bisher wurde die Spannung einer Li-Ionen-Zelle mit offenem Stromkreis, also unter Vernachlässigung eines Stromflusses betrachtet. Wird der Stromkreis geschlossen und es fließt ein Strom, weicht die aktuelle Zellspannung unter Last  $U_{Arbeit}$  von der Leerlaufspannung  $U$  im Gleichgewicht der Zelle ab und ist wie folgt als Überspannung  $\eta$  definiert<sup>[1,38,39]</sup>:

$$\eta = U_{Arbeit} - U \quad (11)$$

Dementsprechend befindet sich die aktuelle Arbeitsspannung  $U_{Arbeit}$  der Batteriezelle in Abhängigkeit von Entladung oder Ladung entweder unter oder über der Leerlaufspannung  $U$ . Zu begründen ist diese Überspannung oder auch Polarisierung genannt, beispielsweise mit dem Widerstand des Elektrolyten oder dem schnellen Transport von Elektronen gegenüber der langsameren Diffusion von Li-Ionen. Insgesamt kann die Überspannung in die Durchtritts- oder Aktivierungsüberspannung, die Konzentrationsüberspannung und den Ohmschen Spannungsabfall („*IR drop*“) oder auch Widerstandsüberspannung unterteilt werden (Abbildung I-7).

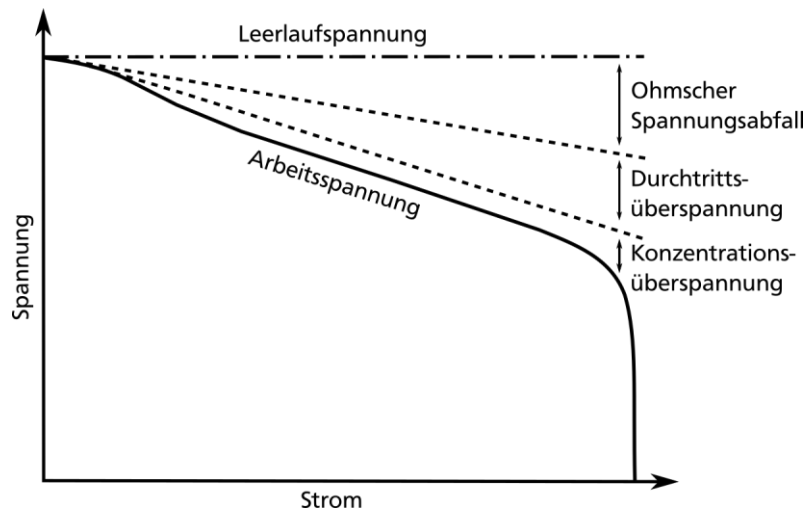


Abbildung I-7: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Spannung, Überspannung und elektrischem Strom.<sup>[39]</sup>

Ursächlich für die Durchtrittsüberspannung ist die begrenzte Geschwindigkeit des Ladungstransfers an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt, sodass eine starke Materialabhängigkeit der Durchtrittsüberspannung resultiert. So wird z. B. eine Reduzierung der Durchtrittsüberspannung auf Basis poröser Elektroden, die eine erhöhte Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode gewährleisten, ermöglicht.<sup>[1,20,39]</sup> Demgegenüber ergibt sich die Konzentrationsüberspannung aus der Geschwindigkeit der Redoxprozesse an der Oberfläche der Elektrode sowie der Diffusion der reaktiven Spezies zur Elektrode hin und von ihr weg. Dies ist insbesondere bei hohen Strömen problematisch, da in diesem Fall Redoxprozesse an der Elektrode schneller erfolgen als die Reaktanden, beispielsweise Li-Ionen, zur Elektrode diffundieren. Dies führt zu einer Verarmung der reaktiven Spezies, einer reduzierten Anzahl an Reaktionen und damit zum Spannungsabfall der Li-Ionen-Zelle.<sup>[1,20,39]</sup> Folglich sind zur Verringerung der Konzentrationsüberspannung geeignete Elektrolyte, Separatoren und poröse Elektroden zur Erleichterung der Diffusion der Reaktanden empfehlenswert.<sup>[1,20,39]</sup> Der Ohmsche Spannungsabfall beschreibt die Folge der Innenwiderstände der Batteriezelle, basiert also auf den Widerständen der Ionen im Elektrolyt und der Elektronen durch den Stromableiter sowie dem Elektrodenmaterial. Zudem zeigt sich, dass der Ohmsche Spannungsabfall direkt mit dem verwendeten elektrischen Strom zur Entladung bzw. Ladung der Batteriezelle über das Ohmsche Gesetz korreliert, sodass mit hohem Strom, auch hohe Spannungsverluste einhergehen.<sup>[1,20,39]</sup> Letztlich wird hierdurch die Abhängigkeit der Überspannung und damit der Zellspannung vom Strom demonstriert, was wiederum auch für andere Kenngrößen der Batterie, wie der Kapazität, von Relevanz ist.

Die Kapazität  $Q$  einer Batterie, die der übertragenen Ladung während der Redoxprozesse entspricht, kann über das Produkt aus Strom und Zeit bzw. dem ersten Faradayschen Gesetz bestimmt werden<sup>[1,20]</sup>:

$$Q = It = \frac{zFm}{M} \quad (12)$$

Hier stehen  $I$  und  $t$  für den elektrischen Strom und die Zeit, wohingegen  $z$ ,  $F$ ,  $m$  und  $M$  der übertragenen Anzahl an Elektronen, der Faraday-Konstante, der Masse des Aktivmaterials sowie der molaren Masse des Aktivmaterials zuzuordnen sind. Die Kapazität  $Q$ , die sich aus dieser Gleichung (12) ergibt und als Einheit Amperestunden Ah besitzt, wird üblicherweise auf die Masse des Aktivmaterials normiert, sodass die spezifische Kapazität mit der Einheit Ah/kg resultiert. Unter der Annahme, dass die

Entladung einer Batterie vollständig erfolgt und damit  $z$  die größtmögliche Zahl symbolisiert, lässt sich die theoretische spezifische Kapazität<sup>3</sup>  $Q_{theo, spezifisch}$  eines Aktivmaterials bestimmen<sup>[1,20]</sup>:

$$Q_{theo, spezifisch} = \frac{zF}{M} \quad (13)$$

Aus Gleichung (13) kann somit z. B. die theoretische spezifische Kapazität des Aktivmaterials  $\text{LiCoO}_2$  mit  $z = 1$ ,  $F = 26,8 \text{ Ah/mol}$  und  $M = 97,87 \text{ g/mol}$  auf  $274 \text{ mAh/g}$  bestimmt werden.<sup>[1]</sup> Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die theoretische Kapazität in der Regel nicht erreicht wird, da eine Entladung bzw. Ladung des Aktivmaterials kaum vollständig erfolgt. Dies geht unter anderem aus dem Ohmschen Spannungsabfall, den anderen Widerständen der Batterie und damit der resultierenden Überspannung hervor.<sup>[1,20]</sup> Insbesondere erhöhte Lade- und Entladeraten einer Batterie, die auch als C-Raten bezeichnet werden, haben auf Basis der Korrelation von Überspannung und anliegendem elektrischen Strom eine schnellere Erhöhung bzw. Reduzierung der Arbeitsspannung zur Folge (Abbildung I-7). Dies führt wiederum zu einer geringeren Zeit, die zur Ladung bzw. Entladung der Batterie benötigt wird, sodass sich eine verminderte Kapazität ergibt (Abbildung I-8).<sup>[1]</sup>

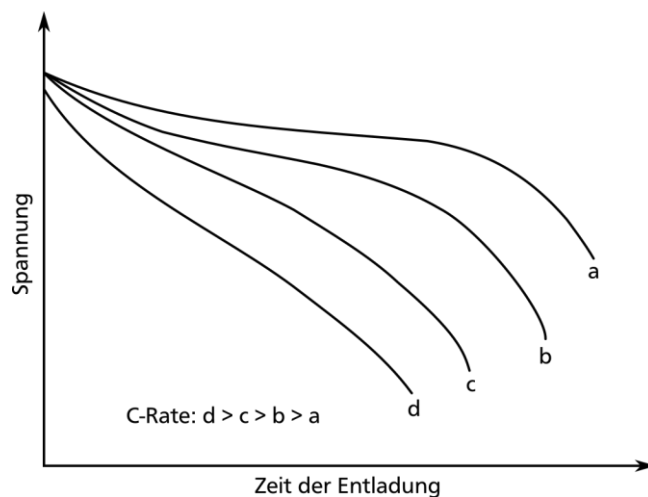


Abbildung I-8: Spannungsverlauf einer Batterie in Abhängigkeit der C-Rate und voranschreitender Entladung.<sup>[1]</sup>

Dementsprechend sollten zur Bestimmung der maximalen praktisch erreichbaren Kapazität eines Aktivmaterials niedrige C-Raten im Bereich von  $C/20$  und  $C/10$  verwendet werden.<sup>[1,40]</sup> Eine C-Rate von  $C/20$  bedeutet, dass die verwendete Batterie innerhalb von 20 Stunden entladen oder geladen ist, wohingegen die Entladung bzw. Ladung bei einer C-Rate von  $C/10$  eine Zeit von 10 Stunden beansprucht.

Insgesamt lässt sich die C-Rate auf Basis des elektrischen Stroms  $I$  und der theoretische Kapazität  $Q_{theo}$  nach folgender Formel berechnen<sup>[1,41]</sup>:

$$C\text{-Rate} = \frac{I}{Q_{theo}} \quad (14)$$

<sup>3</sup> Wenn nicht explizit hervorgehoben, wird im Verlauf der Arbeit unter Kapazität immer die spezifische Kapazität mit der Einheit  $\text{mAh/g}$  verstanden.

Eine weitere Kenngröße für Batterien ist die Coulomb-Effizienz, die das Verhältnis von Entlade- und Ladekapazität einer Batterie und somit ihren Wirkungsgrad beschreibt <sup>[20]</sup>:

$$\text{Coulomb-Effizienz} = \frac{Q_{\text{Entladung}}}{Q_{\text{Ladung}}} \quad (15)$$

Es ist zu beachten, dass für die aufgenommene Ladung und damit die Ladekapazität einer Li-Ionen-Batterie meist ein höherer Betrag als für die Entladekapazität zu erhalten ist. Diese unvollständige Umwandlung der aufgenommenen Ladung während des Ladevorgangs kann beispielsweise auf Nebenreaktionen, Temperaturerhöhungen oder auch die Höhe der Lade- bzw. Entladeströme zurückgeführt werden. Dennoch befinden sich typische Coulomb-Effizienzen von Li-Ionen-Batterien bei nahezu 100 %. <sup>[20]</sup>

Neben der Kapazität  $Q$  kann die Energie  $W$  einer Batterie zur Beurteilung ihrer Leistung dienen, wobei die Energie dem Produkt aus Zellspannung sowie Kapazität entspricht und die Einheit Wh aufweist. Analog zur Kapazität ist die Normierung der Energie üblich, sodass sich folgende Formel für die theoretische spezifische Energie ergibt <sup>[32,39]</sup>:

$$W_{\text{theo, spezifisch}} = Q_{\text{theo, spezifisch}} \Delta E = \frac{zF\Delta E}{M} \quad (16)$$

Somit wird die theoretische spezifische Energie einer Batterie durch die Einheit Wh/kg beschrieben. Letztlich kann die elektrische Leistung  $P$ , angegeben in der Einheit W, durch das Produkt aus elektrischem Strom und Arbeitsspannung ermittelt werden <sup>[1,20]</sup>:

$$P = IU_{\text{Arbeit}} \quad (17)$$

Folglich kann die Leistung einer Batterie prinzipiell durch die Erhöhung des Stroms verbessert werden, was aufgrund der gleichzeitig steigenden Überspannung jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze realisierbar ist. <sup>[1]</sup>

### I-1.1.2 Mechanismen zur Inkorporation von Lithium-Ionen durch Metalloxide

Die Mechanismen zur Inkorporation von Li-Ionen durch Metalloxide können generell in drei Kategorien, die (De-)Interkalation, die Konversionsreaktion und die Bildung einer Lithium-Metall-Legierung, unterteilt werden (Abbildung I-9).

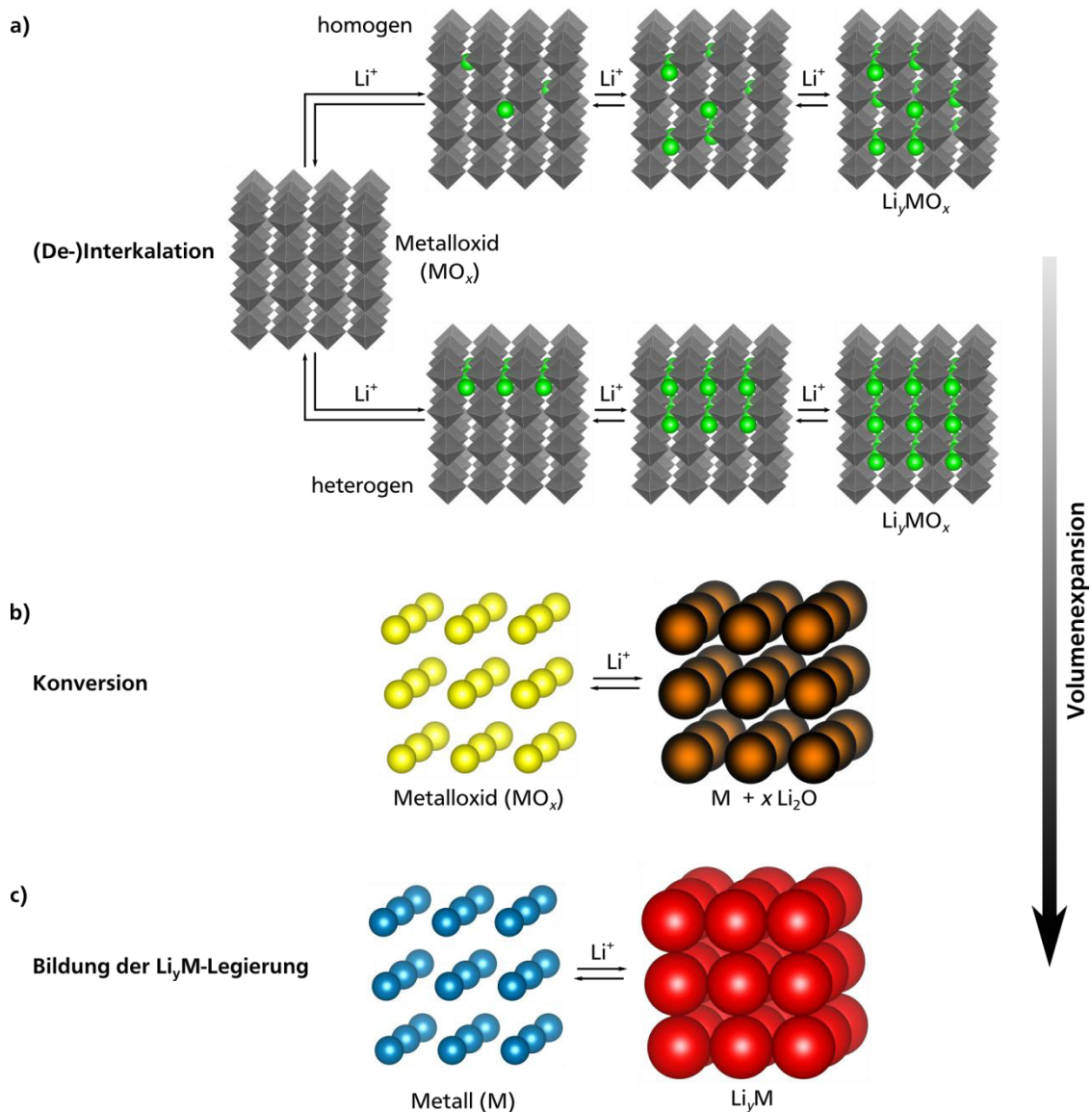


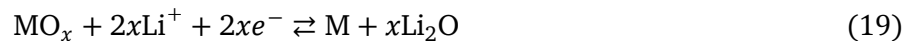
Abbildung I-9: Schema der verschiedenen Mechanismen zur Inkorporation von Li-Ionen durch Metalloxide  $\text{MO}_x$ . a) zeigt den Mechanismus der (De-)Interkalation, bei der die Li-Ionen sowohl statistisch verteilt (homogen) als auch schichtweise (heterogen) in das Wirtsgitter ein- und auslagern können. b) und c) demonstrieren hingegen die Konversion, bei der das Metalloxid zum elementaren Metall und  $\text{Li}_2\text{O}$  umgesetzt wird sowie die Bildung einer Lithium-Metall-Legierung  $\text{Li}_y\text{M}$ . Die unterschiedlich starke Volumenexpansion der Metalloxide in Abhängigkeit des Inkorporationsmechanismus ist anhand des Pfeils verdeutlicht.<sup>[1,26,42]</sup>

Die (De-)Interkalation basiert auf der reversiblen Ein- und Auslagerung von Li-Ionen in die bzw. aus den jeweiligen Gitterplätzen des Metalloxids (Interkalationsplätze). Dies findet durch die Diffusion der Li-Ionen zu den entsprechenden Interkalationsplätzen im Wirtsgitter sowie der damit verbundenen Änderung der Oxidationsstufe des Metalls nach Gleichung 18 statt (Abbildung I-9 a))<sup>[1,26,43]</sup>:



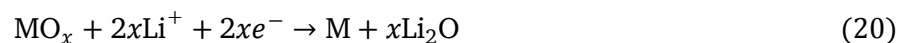
Des Weiteren kann zwischen einer heterogenen, bei welcher die Li-Ionen beispielsweise in separierten Schichten des Wirtsgitters einlagern und Phasenübergänge erfolgen können, sowie einer homogenen (De-)Interkalation unterschieden werden. Bei der homogenen (De-)Interkalation ist es im Gegensatz zur heterogenen (De-)Interkalation möglich, dass sich die Li-Ionen statistisch über das gesamte Wirtsgitter verteilen und so eine feste Lösung erhalten werden kann (Abbildung I-9 a)).<sup>[42]</sup> Im Vergleich zu anderen Mechanismen der Inkorporation von Li-Ionen ist die (De-)Interkalation durch eine geringere Volumenexpansion und eine topotaktische Reaktion unter strukturellem Erhalt des Wirtsgitters ausgezeichnet. Hierdurch ist zum einen eine hohe Zyklenstabilität erreichbar und zum anderen kann eine relativ konstante Arbeitsspannung gewährleistet werden.<sup>[1,40,43]</sup> Neben dieser konstanten und meist hohen Arbeitsspannung der verwendeten Elektrodenmaterialien ist die relativ niedrige Kapazität der Interkalationsmaterialien als negativer Aspekt zu nennen. Typische Materialien für die (De-)Interkalation von Li-Ionen, die auch kommerziellen Einsatz finden, sind Metalloxide wie LiFePO<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub> oder LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Die Strukturen dieser Oxide, die durch Kanäle und einen schichtartigen Aufbau gekennzeichnet sind, erlauben eine ein-, zwei- oder dreidimensionale Diffusion der Li-Ionen innerhalb ihres Wirtsgitters und werden in Abschnitt I-1.1.3 näher behandelt.<sup>[1,43]</sup> Als Beispiel einer nicht oxidischen Interkalationsverbindung kann Graphit erwähnt werden.<sup>[1]</sup>

Bei der Konversionsreaktion, die beispielsweise durch die Elektrodenmaterialien CoO, NiO und Oxide von Eisen sowie Kupfer repräsentiert wird, erfolgt die vollständige Umsetzung des Metalloxids zum elementaren Metall und Lithiumoxid (Abbildung I-9 b))<sup>[1,26,42]</sup>:



Diese Umsetzung des Metalloxids geht meist mit einer Zerstörung der Struktur und der Amorphisierung des Metalls einher, das nach vollständiger Reduktion gewöhnlich in partikulärer Form oft in nanoskaligen Dimensionen vorliegt. Die Bildung der amorphen Metall-Nanopartikel zieht häufig auch einen katalytischen Effekt nach sich, der die Zersetzung des gebildeten, eigentlich elektrochemisch inerten Li<sub>2</sub>O ermöglicht.<sup>[12,44]</sup> Dementsprechend ist die voranschreitende Amorphisierung des Elektrodenmaterials erforderlich, um die Rückreaktion der Konversion und die hohen Kapazitäten, die auf der vollständigen Reduktion bzw. Oxidation des Metalls beruhen, zu realisieren.<sup>[12,44,45]</sup> Des Weiteren wird zur Optimierung der Konversionsreaktion die Beschichtung der Metalloxide mit leitfähigen Komponenten sowie die Entwicklung von Nanostrukturen erforscht, die negative Effekte der Metalloxide, wie ihre geringe Leitfähigkeit oder irreversible Kapazitätsverluste innerhalb der ersten Zyklisierung kompensieren.<sup>[1,45]</sup>

Der letzte zu beschreibende Mechanismus zur Inkorporation von Li-Ionen basiert auf der Bildung einer Legierung aus Lithium und dem Metall des Oxids, das unter anderem Zn, Sn, Ge, In, Pb, Si oder auch Al entsprechen kann.<sup>[1,26,44]</sup> Die Bildung der Li-Metall-Legierung, also die Erzeugung eines Mischkristalls oder festen Lösung, findet über zwei Stufen statt<sup>[26,44,45]</sup>:



Im ersten Reaktionsschritt führt die Reduktion des Metalloxids nach dem Muster der Konversion zum elementaren Metall, woran sich die Bildung der Legierung aus der Reaktion von Metall und Lithium



anschließt. Zwar bietet die Bildung einer Li-Metall-Legierung die Möglichkeit enorm hoher Kapazitäten von etwa 3600-4200 mAh/g<sup>[1,46,47]</sup> oder 2200 mAh/g<sup>[48]</sup> für Li-Si- bzw. Li-Al-Legierungen, jedoch weisen diese Legierungen eine starke Volumenexpansion auf. Die Volumenexpansion, die bis zu 400 % bei der Bildung der Legierung betragen kann, zieht bei fortwährender Zyklisierung die Zerstörung der Elektroden und damit eine schlechte Zyklenstabilität sowie Lebensdauer der Li-Ionen-Batterie nach sich.<sup>[1,26,45,49,50]</sup>

Da in dieser Arbeit sowohl Interkalations- als auch Konversionsmaterialien untersucht wurden, sind die Spannungsbereiche und Kapazitäten entsprechender Aktivmaterialien zur Übersicht und Einstufung in Abbildung I-10 gegenübergestellt.

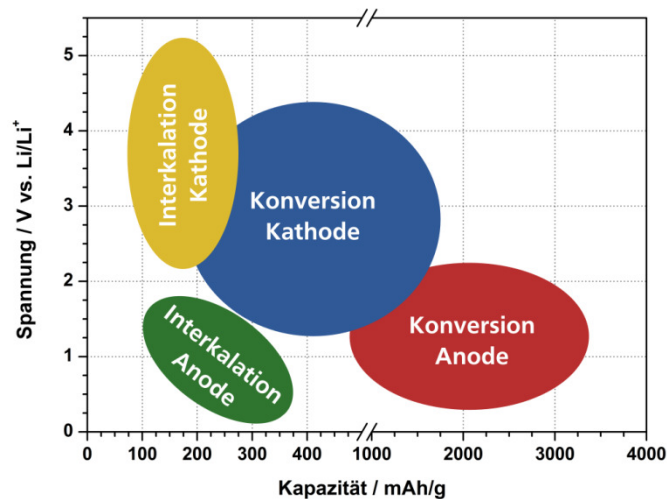


Abbildung I-10: Spannungs- und Kapazitätsbereiche von Kathoden- und Anodenmaterialien, deren Mechanismus zur Inkorporation von Li-Ionen auf der (De-)Interkalation und Konversion beruht.<sup>[43]</sup>

Es zeigt sich, dass Konversionsmaterialien über höhere Kapazitäten verfügen, wohingegen Interkalationsmaterialien in einem größeren Spannungsbereich Verwendung finden können. Folglich sind die verschiedenen Parameter einer Li-Ionen-Batterie, wie die Arbeitsspannung, durch geeignete Wahl und Kombination der Materialien signifikant zu beeinflussen.<sup>[1,43]</sup>



### I-1.1.3 Kathodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien

Im folgenden Abschnitt soll auf einige der wichtigsten Interkalationsverbindungen für die Kathode bzw. positive Elektrode von Li-Ionen-Batterien, insbesondere  $\text{LiCoO}_2$ , eingegangen werden.

Eine prinzipielle Anforderung an eine Interkalationsverbindung als Kathodenmaterial einer Li-Ionen-Batterie basiert auf einer möglichst großen Anzahl freier Gitterplätze zur Einlagerung von Li-Ionen. Dies geht aus der Korrelation eingelagerter Ionen und der übertragenen Ladungsmenge hervor, deren Größe die Höhe der Kapazität der Li-Ionen-Batterie bestimmt. Neben der Maximierung der eingelagerten Li-Ionen sollte die Interkalation der Li-Ionen eine ausreichende Reversibilität aufweisen und bei gleichzeitig hoher sowie konstanter Arbeitsspannung erfolgen. In Kombination mit einer geringen strukturellen Änderung des Wirtsgitters bei der (De-)Interkalation der Li-Ionen, beispielsweise durch Phasenübergänge oder Volumenexpansion, ist von einer entsprechenden Leistung, Zyklenstabilität und Lebensdauer des Kathodenmaterials auszugehen. Weitere Parameter, die die Leistung, Effizienz und Anwendbarkeit eines Kathodenmaterials beeinflussen, sind die elektrische und ionische Leitfähigkeit, chemische sowie thermische Stabilität, ein geringes Gewicht, hohe Dichte sowie dessen Umweltverträglichkeit.<sup>[1,20]</sup>

Entsprechend der gewünschten Eigenschaften eines Kathodenmaterials, ist die Leistung der Materialien unter anderem von ihrer ionischen Leitfähigkeit abhängig. Aus diesem Grund kann die Kategorisierung der verschiedenen Interkalationsverbindungen anhand ihrer Diffusionswege für Li-Ionen und der Mobilität von Li-Ionen innerhalb des Wirtsgitters erfolgen.<sup>[1,2,20,51]</sup> So bieten die Kathodenmaterialien, die im Olivin-Typ kristallisieren, die Möglichkeit zur eindimensionalen Diffusion der Li-Ionen, wohingegen Schichtstrukturen und Spinelle über zwei- bzw. dreidimensionale Diffusionswege verfügen.<sup>[1,2,20,51]</sup> Die Struktur der Olivine, deren allgemeine Zusammensetzung  $\text{LiMXO}_4$  entspricht, wobei M beispielsweise durch Mn, Fe, Co oder Ni und X durch S, P oder As repräsentiert werden kann, beruht auf einer hexagonal-dichtesten Packung der Sauerstoffatome (Abbildung I-11).

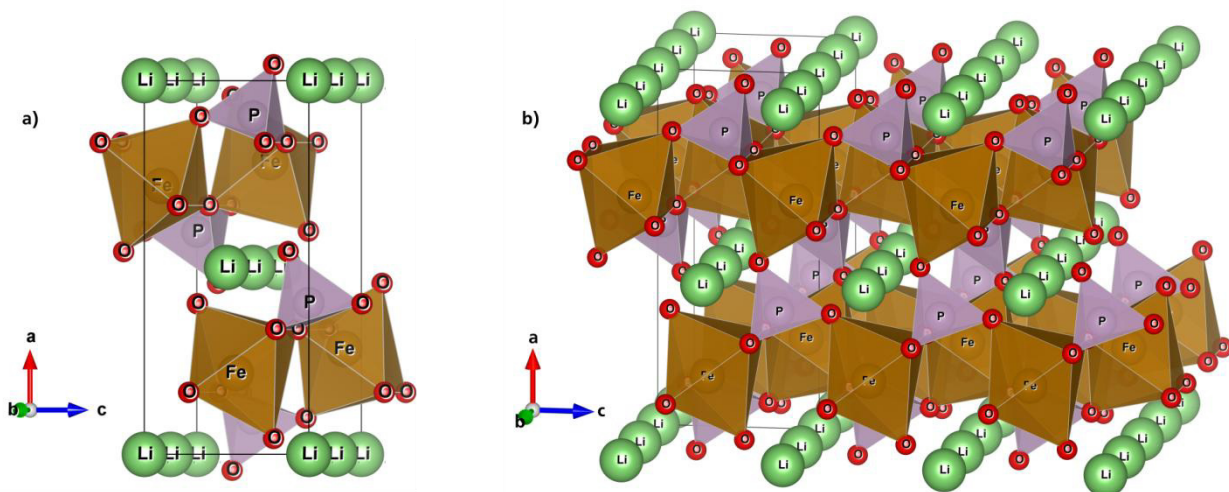


Abbildung I-11: Elementarzelle des Lithiumeisenphosphats  $\text{LiFePO}_4$  (a)). Anhand mehrerer Elementarzellen lassen sich die eindimensionalen Kanäle zur Diffusion der Li-Ionen entlang Achse b verdeutlichen (b)).<sup>[52]</sup>

Im Falle des kommerziell erhältlichen und intensiv erforschten Olivins Lithiumeisenphosphat  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) werden die Tetraederlücken der hexagonal-dichtesten Packung der Sauerstoff-Atome von Phosphoratomen besetzt. Demgegenüber erfolgt die Besetzung der Oktaederlücken, die zu kantenverknüpf-

ten Oktaedern führt durch Li-Atome, wohingegen Eisen die Oktaederlücken belegt, die die Eckenverknüpfung der  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder ergibt. Die eindimensionalen Diffusionswege des Lithiums sind entlang der kantenverknüpften  $\text{LiO}_6$ -Ketten in Richtung b-Achse zu erkennen.<sup>[1,2,53]</sup> Gründe für die Entwicklung und Untersuchung der Olivine sind zum einen, dass durch die Substitution des Sauerstoffs in Oxiden wie  $\text{LiFeO}_2$  mit Polyanionen, z. B.  $\text{PO}_4^{3-}$ , das Redoxpotential von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  zu höheren Werten gegenüber Lithium verschoben werden kann. Dies geht aus der starken P-O-Bindung im Phosphat hervor, die wiederum die Kovalenz der Fe-O-Bindung im Fe-O-P-Gerüst schwächt, sodass sich die Ionisierungstendenz von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  und das Redoxpotential erhöht.<sup>[1,2,20,32,53]</sup> Zum anderen weist  $\text{LiFePO}_4$  ein flaches Spannungsprofil mit einer Arbeitsspannung von 3,4 V auf, das mit einem Phasenübergang von  $\text{LiFePO}_4$  zu  $\text{FePO}_4$  bei der (De-)Interkalation von Li-Ionen zu erklären ist und in Kapazitäten von 165 mAh/g resultiert.<sup>[1,2,20,43]</sup> Zudem ist  $\text{LiFePO}_4$  zyklenstabil, chemisch beständig und kostengünstig zu produzieren. Negative Aspekte des  $\text{LiFePO}_4$  sind die schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeit, die beispielsweise auf dem eindimensionalen Transport der Li-Ionen durch das Wirtsgitter beruht. Deshalb sind Kapazitäten in der Größenordnung der theoretischen Kapazität von 170 mAh/g meist erst durch nanoskalige Dimensionen, verschiedene Morphologien sowie die Beschichtung des  $\text{LiFePO}_4$  mit elektrisch leitfähigen Komponenten möglich.<sup>[1,2,20,43]</sup>

Schichtstrukturen oxidischer Kathodenmaterialien der Form  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$  und  $\text{Ni}$ ) basieren auf einer kubisch-dichtesten Packung von Sauerstoffatomen, deren Oktaederlücken sowohl von Lithiumatomen als auch Übergangsmetallatomen besetzt werden (Abbildung I-12). Hieraus resultiert ein schichtartiger Aufbau mit -O-Li-O-M-O-Ketten entlang der c-Achse, der gemäß der Besetzung der Oktaederlücken durch Lithium sowie dreier  $\text{MO}_2$ -Schichten pro Elementarzelle als O3-Typ bezeichnet wird.<sup>[1,2,20]</sup>

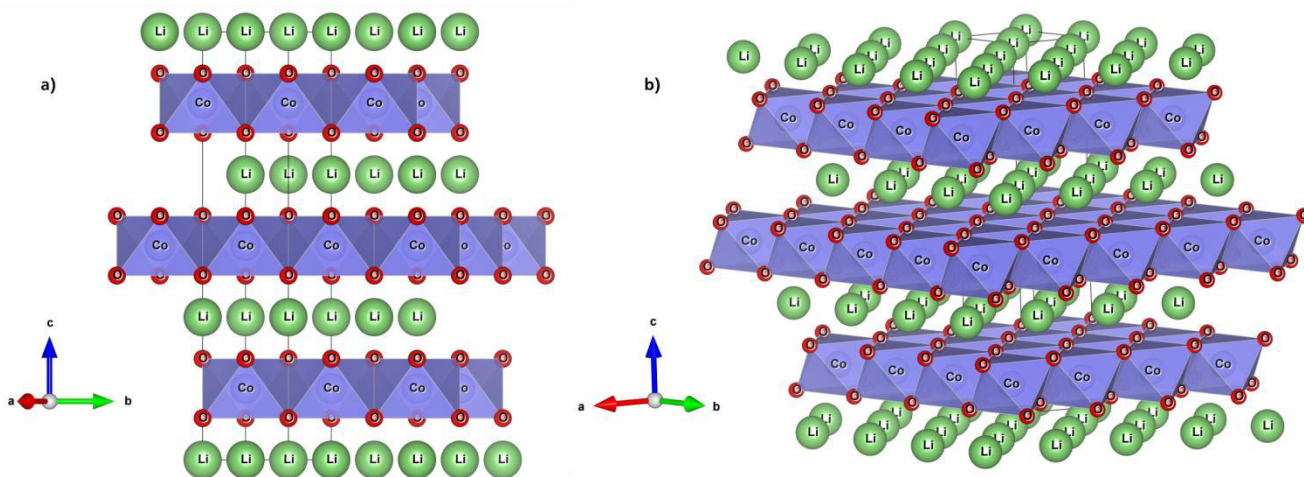


Abbildung I-12: Struktur eines Schichtoxids, am Beispiel von Lithiumcobaltoxid  $\text{LiCoO}_2$  aus verschiedenen Blickrichtungen (a), b)).<sup>[54]</sup> Es sind sowohl die schichtartige Struktur zur zweidimensionalen Diffusion der Li-Ionen als auch die kettenförmige Anordnung von O, Li und Co entlang der c-Achse zu erkennen.

Entsprechend dieses strukturellen Aufbaus mit kovalent gebundenen  $\text{MO}_2$ -Schichten, eckenverknüpften  $\text{MO}_6$ -Oktaedern sowie direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen, weisen die Schichtoxide einen zweidimensionalen Diffusionsweg für Li-Ionen und eine gute elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu anderen Oxiden auf. Daher wurde ihr Einsatz in Li-Ionen-Batterien untersucht, was im Folgenden anhand des kommerziell erhältlichen, weit verbreiteten und seit 1991 in Li-Ionen-Batterien verwendeten Lithiumcobaltoxids  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) behandelt werden soll.<sup>[1,2,20]</sup> Diesen häufigen Einsatz verdankt  $\text{LiCoO}_2$

unter anderem seiner, vergleichend zu anderen Kathodenmaterialien, einfachen Synthese, die in großem Maßstab durch Festkörperreaktionen und selbst in nanoskaligen Dimensionen, z. B. durch Sol-Gel-Prozesse, stattfinden kann.<sup>[1,2,20,55,56]</sup> Bei der Synthese des  $\text{LiCoO}_2$  ist darauf zu achten, dass Temperaturen oberhalb von 800 °C verwendet werden. Nur diese Temperaturen führen zur Darstellung des  $\text{LiCoO}_2$  mit Schichtstruktur, der sogenannten Hochtemperaturphase (HT-Phase), die sowohl durch eine hohe sowie konstante Arbeitsspannung bei ungefähr 3,9 V als auch hohe Zyklenstabilität ausgezeichnet ist.<sup>[1,20,57]</sup> Demgegenüber kann bei Temperaturen von etwa 400 bis 800 °C die Niedrigtemperaturphase (LT-Phase, *low temperature*) des  $\text{LiCoO}_2$  entstehen, deren Struktur über weniger geordnete Li- und Co-Atome verfügt und im Spinell-Typ kristallisiert.<sup>[1,20,57–60]</sup> Hieraus resultierend weist die LT-Phase eine geringe elektrochemische Leistung auf, sodass sie nicht als Kathodenmaterial verwendet wird.<sup>[1,20,57]</sup> Weitere Vorteile des HT- $\text{LiCoO}_2$  gegenüber LT- $\text{LiCoO}_2$  sind dessen hohe bis metallische elektrische Leitfähigkeit auf Basis der Co-Co-Wechselwirkungen sowie die Beweglichkeit der Li-Ionen innerhalb dessen Schichtstruktur und eine theoretische Kapazität von 274 mAh/g.<sup>[1,20,61]</sup> Unglücklicherweise ist die theoretische Kapazität von 274 mAh/g in der Praxis nicht zu realisieren, da für diesen Wert eine vollständige (De-)Interkalation der Li-Ionen in das bzw. aus dem  $\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter erforderlich wäre. Diese ist jedoch aufgrund der Prozesse und zahlreichen Phasenübergängen der  $\text{LiCoO}_2$ -Struktur bei der (De-)Interkalation von Li-Ionen nicht umzusetzen. Beginnend mit der Ladung einer Li-Ionen-Batterie, erfolgt zuerst die Auslagerung der Li-Ionen aus Regionen nahe der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche. Anschließend diffundieren die Li-Ionen graduell über die leeren Oktaederlücken des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitters in Richtung  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Oberfläche und dem Elektrolyten, ohne die unbesetzten Tetraederlücken aufgrund von energetischen Barrieren nutzen zu können.<sup>[1]</sup> Aus der Deinterkalation der Li-Ionen resultierend, steigen die Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstoffatomen der  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder an, was unter anderem die Volumenexpansion des Wirtsgitters ( $\sim 2\%$ ) zur Folge hat.<sup>[62]</sup> Bei der Interkalation der Li-Ionen während der Entladung einer Li-Ionen-Batterie lagern die Li-Ionen in die leeren Oktaederlücken des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitters ein. Da am Beginn der Interkalation die elektrische Leitfähigkeit des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  höher als die Ionische ist, sammeln sich die Li-Ionen zwischen der Oberfläche des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  und der Grenzfläche zum Elektrolyten an. Mit voranschreitender Zeit diffundieren immer mehr Li-Ionen in das Wirtsgitter, sodass die Interkalation über gewisse Zeiträume diffusionskontrolliert verläuft und wiederum die Relevanz ausreichender Li-Ionen-Beweglichkeit demonstriert (vgl. Abschnitt I-1.1.6).<sup>[1]</sup> Infolge dieser Prozesse bei der (De-)Interkalation von Li-Ionen aus und in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  finden unterschiedliche Phasenübergänge statt, die beispielsweise für  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  mit  $x < 0,5$  reversibel zwischen zwei hexagonalen Gittern erfolgen.<sup>[20,58,59,63]</sup> Mit steigendem  $x$  werden die Phasenumwandlungen hingegen komplexer, wodurch z. B. der Übergang der Schichtstruktur des O3-Typs in ein P3-Typ mit trigonal-prismatisch koordinierten Li-Ionen resultiert und sich strukturelle Instabilitäten ergeben. Neben diesen Instabilitäten werden zudem Sauerstoff und Cobalt aus der Struktur des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  freigesetzt, was eine Reaktion mit dem Elektrolyten, eine Beeinflussung der SEI und eine geringere Zyklierbarkeit im Sinne einer reversiblen (De-)Interkalation der Li-Ionen nach sich ziehen kann. Aus diesem Grund erfolgt die Zyklierung des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  für  $0 \leq x \leq 0,5$ , sodass letztlich eine Kapazität von ca. 140 mAh/g anstatt der theoretisch möglichen 274 mAh/g erhalten wird.<sup>[1,2,20,64]</sup> Um die Nachteile des  $\text{LiCoO}_2$  wie die Kosten oder die Toxizität einzuschränken, wurden ferner Mischoxide dargestellt, die die Vorteile der einzelnen Komponenten vereinen. So weisen z. B. die kommerziellen Schichtoxide  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$  (Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminium-Oxid, NCA) oder  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$  (Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid, NMC) höhere Zyklenstabilitäten, Kapazitäten, Arbeitsspannungen und geringere Kosten als die jeweiligen Oxide wie  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  (LNO) oder  $\text{LiMnO}_2$  (LMO) auf.<sup>[32,43,65,66]</sup>

Im Gegensatz zu den bisher geschilderten Strukturen der Kathodenmaterialien  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoO}_2$  verfügen Spinelle der Zusammensetzung  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$ ) über dreidimensionale Li-Diffusionswege, die anhand des kommerziellen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) veranschaulicht werden sollen (Abbildung I-13). Die Struktur des Lithiummangan(III, IV)-oxids  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und der anderen Spinelle basiert auf einer kubisch-dichtesten Packung von Sauerstoffatomen. Die Manganatome, die in den Oxidationsstufen +3 und +4 vorliegen, sind oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, wohingegen die Li-Atome Tetraederlücken der kubisch-dichtesten Packung besetzen.<sup>[2,20,32]</sup> Aus diesem strukturellen Aufbau resultierend, geht zum einen die Kantenverknüpfung der  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder im  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Netzwerk und die nötige Stabilität hervor, die zur Li-(De-)Interkalation ohne strukturelle Schäden erforderlich ist (Abbildung I-13 a)). Zum anderen ermöglicht die Eckenverknüpfung der Oktaeder die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials, während die unbesetzten Oktaederlücken den Li-Transport gewährleisten (Abbildung I-13 b), schwarzer Kreis, Oktaeder).<sup>[1,20]</sup>

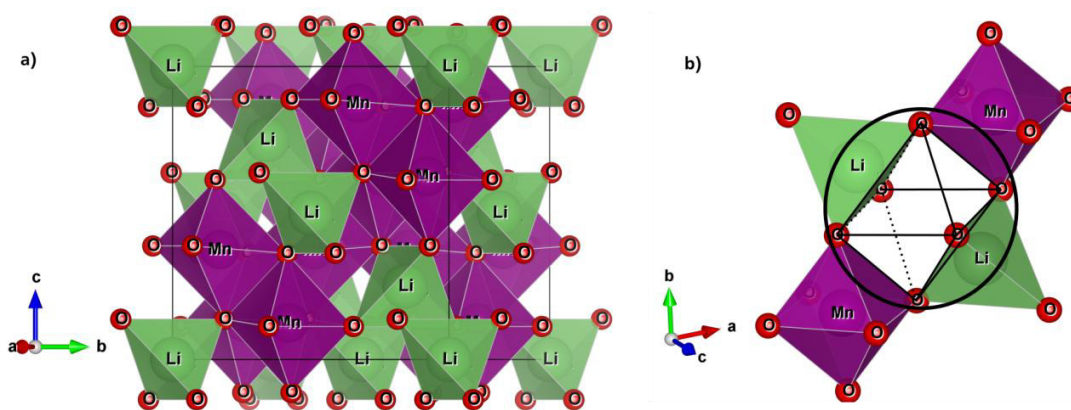


Abbildung I-13: Elementarzelle des Spinells Lithiummangan(III, IV)-oxids  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (a)).<sup>[67]</sup> Es ist sowohl die tetraedrische Koordination des Lithiums als auch die Möglichkeit zur Diffusion der Li-Ionen während der (De-)Interkalation in einer Li-Ionen-Batterie zu erkennen (b), schwarzer Kreis und Oktaeder).

Problematisch hingegen ist die Beständigkeit des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , das bei Temperaturen größer als  $60^\circ\text{C}$  mit aciden Verbindungen innerhalb des Elektrolyten, wie HF, eine Reaktion eingehen kann, die die Disproportionierung des  $\text{Mn}^{+3}$  nach sich zieht. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Synthese des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sowohl aufgrund der möglichen Besetzungsplätze der Mn-Atome im Kristallgitter als auch zahlreicher Oxidationsstufen des Mangans sowie den daraus folgenden verschiedenen Zusammensetzungen und Phasen der Lithiummanganoxide gegenüber  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiFePO}_4$  komplexer ist.<sup>[1]</sup> Zudem können die verschiedenen Phasen auch bei der Zyklisierung des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , abhängig von der anliegenden Spannung, zu Phasenübergängen und beispielsweise der Bildung von  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  führen. Die hierdurch verursachte Verzerrung der kubischen Struktur des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  zum tetragonalen  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , auf Basis des Jahn-Teller-Effekts und hervorgerufen durch  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen, resultiert in einer Volumenexpansion von 6,5 %. Als Konsequenz kann die Struktur des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  während der Zyklisierung nur schwierig aufrecht erhalten werden, sodass sich eine unzureichende Zyklenstabilität ergibt. Folglich ist  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , ähnlich wie  $\text{LiCoO}_2$ , ausschließlich in einem Spannungsbereich von etwa 3-4 V stabil zu betreiben, was die theoretische Kapazität von 148 mAh/g auf praktisch erreichbare 120 mAh/g reduziert.<sup>[1,20,43]</sup>



Letztlich wurde beruhend auf dem Vergleich der Eigenschaften der aufgeführten Kathodenmaterialien, wie der Kapazität, elektrischen Leitfähigkeit, hoher stabiler Arbeitsspannung sowie der einfachen Synthese,  $\text{LiCoO}_2$  als Aktivmaterial in der vorliegenden Arbeit verwendet (Abbildung I-14).

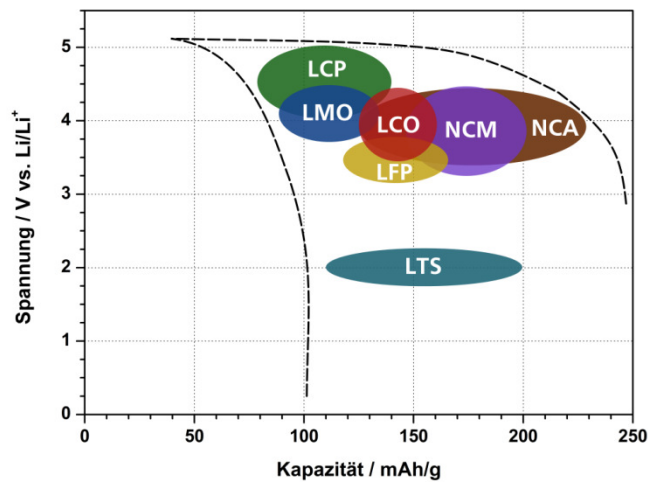


Abbildung I-14: Übersicht verschiedener Kathodenmaterialien, geordnet nach ihrem Spannungsbereich und ihrer Kapazität (experimentelle Daten). LCP repräsentiert  $\text{LiCoPO}_4$ , das auf dem Olivin-Typ basiert, wohingegen LTS (Lithiumtitansulfid,  $\text{LiTiS}_2$ ) in einer Schichtstruktur kristallisiert und kommerziell vertrieben wird.<sup>[43]</sup>

#### I-1.1.4 Anodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien

Die Leistung einer Li-Ionen-Batterie ist unter anderem von ihrer Zellspannung, die sich aus der Differenz der Potentiale von Kathode und Anode ergibt, bestimmt. Entsprechend des möglichst hohen Potentials eines Kathodenmaterials, das für  $\text{LiCoO}_2$  beispielsweise bei etwa 3,9 V gegen Lithium liegt, sollte das Anodenmaterial für eine große Potentialdifferenz ein niedriges Potential aufweisen. Hieraus resultierend wurde zu Beginn der Entwicklung von Li-Ionen-Batterien metallisches Lithium als Anodenmaterial verwendet, da es mit -3,04 V gegen die Standardwasserstoffelektrode über das niedrigste Redoxpotential verfügt. Zudem besitzt metallisches Lithium ein geringes molares Gewicht von 6,941 g/mol und weist eine extrem hohe theoretische Kapazität von 3860 mAh/g auf.<sup>[1,20]</sup> Leider führt die Bildung von dendritischen Strukturen aus metallischem Lithium bei der Zyklisierung einer Li-Ionen-Zelle zur Penetration des Separators, was einen Kurzschluss der Zelle nach sich zieht. Infolgedessen sind schwerwiegende sicherheitstechnische Probleme, wie eine starke Erhitzung, unkontrollierte Nebenreaktion und letztlich die Zerstörung und das Entflammen der Li-Ionen-Zelle, auch durch die Empfindlichkeit des Lithiums gegenüber Feuchtigkeit zu beobachten. Diese bedenklichen Mängel verhindern eine Kommerzialisierung metallischen Lithiums als Anodenmaterial wiederaufladbarer Batterien, sodass die Erforschung anderer Anodenmaterialien unabdingbar war.<sup>[1,20,43]</sup> Hierbei soll ein verbessertes Anodenmaterial ein möglichst niedriges Potential besitzen, damit eine hohe Zellspannung resultiert sowie eine stabile, während der Reaktion mit Li-Ionen kaum änderbare Struktur aufweisen.<sup>[1]</sup> Weitere Anforderungen an das Anodenmaterial sind eine nahezu vollständige Reversibilität der Reaktion mit Lithium für eine hohe Zyklenstabilität, eine schnelle Diffusion der Li-Ionen innerhalb des Festkörpers, ausreichende elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Kapazität sowie spezifische Energie.<sup>[1]</sup> Mögliche Materialien die diese Anforderungen erfüllen sollen, sind Elemente wie Germanium, Silizium, Zinn, aber auch Metalloxide und insbesondere Kohlenstoffmaterialien in all ihren Formen (Abbildung I-15).

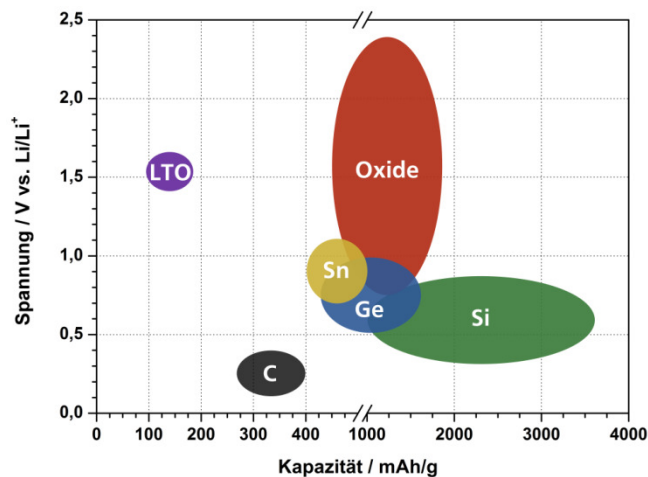


Abbildung I-15: Übersicht einiger Anodenmaterialien, geordnet nach ihren experimentellen Daten bzgl. Spannung und Kapazität. Die Abkürzung LTO steht für Lithiumtitanoxid  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , das durch thermische Stabilität und Zyklenstabilität sowie preiswerte Darstellung ausgezeichnet ist.<sup>[2,43]</sup>

## Kohlenstoffmaterialien

Das Element Kohlenstoff kann in zahlreichen Formen wie Graphit, Diamant oder Fullerenen, aber auch als nanoskalige Röhre oder amorph vorliegen. Entsprechend dieser unterschiedlichen Formen, gehen gleichzeitig Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften einher, darunter die Härte, Dichte oder die elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund wurde die Fähigkeit von Kohlenstoffmaterialien zur Wechselwirkung mit Li-Ionen untersucht, die unter anderem durch den Mechanismus der (De-)Interkalation bestätigt werden konnte. Folglich war die Kommerzialisierung einer Anode auf Kohlenstoffbasis in Sonys erster Li-Ionen-Batterie 1991, beispielsweise aufgrund ihrer Sicherheit, Stabilität und dem niedrigen Elektrodenpotential gegenüber anderen Anodenmaterialien, zu realisieren.<sup>[1,20,32]</sup> Die verschiedenen Kohlenstoffmaterialien, die z. B. als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien Einsatz finden können, werden üblicherweise in zwei Klassen, die graphitischen und nicht-graphitischen Kohlenstoffe, eingeteilt. Jedoch mag die Unterteilung der Kohlenstoffmaterialien unter Umständen willkürlich erscheinen, da der Übergang zwischen beiden Kohlenstoffen durchaus fließend und von der verwendeten Literatur abhängig sein kann.<sup>[1,2,20,32,68]</sup>

Generell sind bei dieser Klassifizierung unter graphitischen Kohlenstoffen neben Graphit selbst auch Materialien, die über eine weitreichende hexagonale Schichtstruktur mit einer gewissen Zahl an Defekten und damit  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome verfügen, zu verstehen. Dies bedeutet, dass graphitische Kohlenstoffe nicht notwendigerweise eine hexagonale Struktur mit einer perfekten, ausgedehnten Stapelung zweidimensionaler Graphenschichten im Muster ABAB und einem Abstand von 335,4 pm, wie sie idealerweise in hochgeordnetem Graphit (HOPG, *highly ordered pyrolytic graphite*) vorliegt, aufweisen müssen (Abbildung I-16).<sup>[1,20,68]</sup> Folglich werden auch polykristalline Kohlenstoffmaterialien mit Kristalliten verschiedener Größe und Orientierung zueinander sowie mit Bereichen fehlgeordneter Stapelung der Graphenschichten innerhalb der Kristallite selbst, zu den graphitischen Kohlenstoffen gezählt.<sup>[20,68,69]</sup>

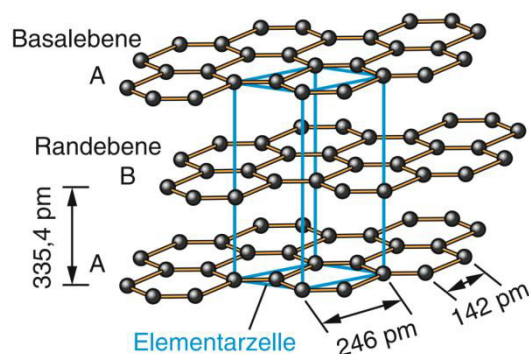


Abbildung I-16: Darstellung der idealisierten Struktur von Graphit. Die Stapelung der Graphenschichten im Muster ABAB entsprechend des hexagonalen Kristallsystems ist deutlich zu erkennen.<sup>[2]</sup>

Die Wechselwirkung graphitischer Kohlenstoffmaterialien mit Lithium-Ionen bei der Verwendung als Anodenmaterial in Li-Ionen-Zellen erfolgt über den Mechanismus der (De-)Interkalation (vgl. Abschnitt I-1.1). Bei der Interkalation von Li-Ionen in die graphitische Struktur, die der Ladung einer Li-Ionen-Batterie entspricht, bildet sich lithiiertes Kohlenstoff der Form  $\text{Li}_x\text{C}_6$  ( $x \leq 1$ ). Demnach lagert bei vollständiger Interkalation der Li-Ionen in das graphitische Wirtsgitter maximal ein Li-Ion pro sechs Kohlenstoffatome ein, sodass eine theoretische Kapazität von 372 mAh/g resultiert.<sup>[1,2,20,68]</sup> Die Interkalation der Li-Ionen selbst findet über die Randebenen oder defekthaltige Bereiche der Basalebene des graphitischen Wirtsgitters zwischen zwei Graphenschichten statt.<sup>[1,2,20,68]</sup> Des Weiteren ist die Interkalation der Li-Ionen in das graphitische Wirtsgitter insbesondere unterhalb einer Spannung von 0,25 V zu beobachten und basiert auf einem Stufenprozess (Abbildung I-17).<sup>[1,2,20,68]</sup>

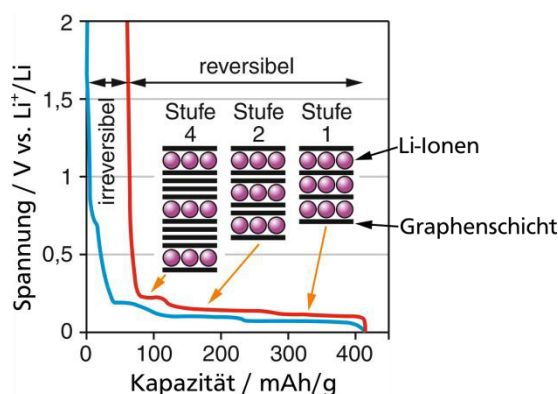


Abbildung I-17: Stufenprozess der (De-)Interkalation von Li-Ionen in das/aus dem graphitische(n) Wirtsgitter anhand der Entlade-Ladekurve von Graphit. Hauptsächlich ab einer Spannung von etwa 0,25 V treten die Li-Ionen in das Wirtsgitter ein. Bei diesem Prozess besetzen die Li-Ionen die Graphenschichten in periodischer Anordnung nacheinander und vollständig, was sowohl durch die Plateaus der blauen Entlade- und roten Ladekurve als auch den zugehörigen schematischen Darstellungen demonstriert ist. Die Bezeichnungen Stufe 4, Stufe 2 und Stufe 1 sind nach der Anzahl der unbesetzten Graphenschichten zwischen Schichten der Li-Ionen definiert.<sup>[2]</sup>

Mit Beginn der Einlagerung von Li-Ionen in das graphitische Wirtsgitter, bei dem noch eine geringe Konzentration an Li-Ionen im Wirtsgitter vorliegt, werden einzeln nicht benachbarte Graphenschichten vollständig von Li-Ionen besetzt. Demgegenüber befinden sich die unbesetzten Graphenschichten in einer periodischen Anordnung und bestimmten Anzahl, nach der die Stufen des Interkalationsprozesses definiert sind, zwischen den besetzten Graphenschichten (Abbildung I-17).<sup>[1,20,68]</sup> Mit steigender Konzentration an Li-Ionen im Wirtsgitter werden immer mehr Graphenschichten vollständig belegt und

die Anzahl freier Interkalationsplätze wird reduziert. Hieraus resultierend ergibt sich mit Beendigung der Interkalation bei ca. 0,05 V eine vollständige Besetzung aller Graphenschichten, sodass  $\text{LiC}_6$  erhalten wird. Diese nacheinander vollständige, stufenweise Besetzung der einzelnen Graphenschichten durch Li-Ionen lässt sich zum einen anhand der Lade-Entladekurve des Graphits, die zudem auf die Koexistenz zweier Phasen hinweist, nachvollziehen (Abbildung I-17).<sup>[1,20,68]</sup> Zum anderen ist der Verlauf dieses Interkalationsprozesses thermodynamisch zu erklären, da zur Einlagerung der Li-Ionen zwischen die Graphenschichten einerseits die Abstoßungskräfte zwischen den Li-Ionen, auf Basis von Coulomb-Wechselwirkungen, überwunden werden müssen. Andererseits wird eine gewisse Energie benötigt, um den Abstand der Graphenschichten, der auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht, für die Interkalation der Li-Ionen zu erweitern. Letztlich ist es energetisch günstiger einige Graphenschichten vollständig mit Li-Ionen zu besetzen, als zufällig in verschiedene Zwischenräume der Graphenschichten zu interkalieren.<sup>[20,68]</sup> Gemäß diesem Muster, findet bei der Interkalation der Li-Ionen in das graphitische Wirtsgitter beginnend mit Stufe 4, bei welcher vier unbesetzte Graphenschichten zwischen den besetzten Graphenschichten liegen, ein Übergang zu Stufe 1 statt. Stufe 1 entspricht der vollständigen Besetzung jeder Graphenschicht, sodass der Übergang von Stufe 4 zu Stufe 1 auch als Übergang von  $\text{Li}_{0,25}\text{C}_6$  zu  $\text{LiC}_6$  zu betrachten ist. Des Weiteren kann während der Einlagerung der Li-Ionen in das graphitische Wirtsgitter eine Änderung der Stapelung der Graphenschichten von ABAB zu AAA festgestellt werden. Dementsprechend sind in  $\text{LiC}_6$  sowohl Kohlenstoffatome als auch Li-Ionen deckungsgleich gestapelt, was in der Ausbildung von  $\text{Li-C}_6\text{-Li-C}_6$ -Ketten senkrecht zu den Graphenschichten resultiert.<sup>[20,68]</sup> Neben der Änderung der Stapelung wird durch die Interkalation der Li-Ionen und die Überwindung der Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Graphenschichten auch der gegenseitige Abstand der Graphenschichten um ca. 10 % für  $\text{LiC}_6$  vergrößert. Zudem ist für  $\text{LiC}_6$  zu beobachten, dass sich die Li-Ionen auf einer Graphenschicht nicht in direkter Nachbarschaft, sondern in einem Abstand von 430 pm zueinander befinden (Abbildung I-18).<sup>[1,20,68]</sup> Abschließend ist festzuhalten, dass entgegen der theoretischen Kapazität von 372 mAh/g für  $\text{LiC}_6$ , in der Praxis 335 mAh/g erreicht werden, was  $\text{Li}_{0,9}\text{C}_6$  entspricht. Dies ist unter anderem auf den irreversiblen Kapazitätsverlust zurückzuführen, der bei der Deinterkalation der Li-Ionen aus dem Wirtsgitter zu erkennen und durch die Ausbildung der SEI im ersten Zyklus zu begründen ist.<sup>[1,2,20,68]</sup>

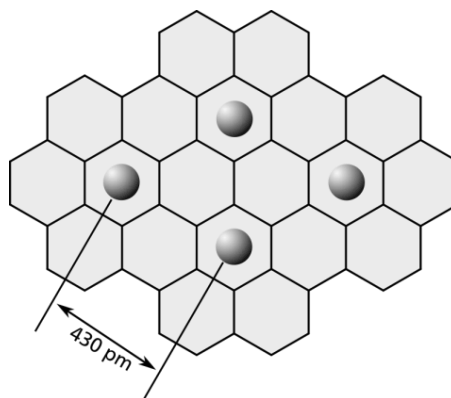


Abbildung I-18: Anordnung der Li-Ionen auf einer Graphenschicht in  $\text{LiC}_6$ .<sup>[20,68]</sup>

Im Gegensatz zu den beschriebenen graphitischen Kohlenstoffen weist die zweite Gruppe von Kohlenstoffmaterialien, die nicht-graphitischen Kohlenstoffe, andere Strukturen und elektrochemische Eigenschaften auf. Zwar verfügen nicht-graphitische Kohlenstoffe, die auch als amorphe Kohlenstoffe oder künstliche Graphite bezeichnet werden<sup>[1,2,32]</sup>, auch über Graphenschichten, diese sind jedoch von ge-



ringer Dimension, gegeneinander verdreht und kaum gestapelt. Infolgedessen liegt insgesamt keine Fernordnung senkrecht zu den planaren Graphenschichten vor. Des Weiteren zeichnet sich die Struktur nicht-graphitischer Kohlenstoffe durch die Vernetzung und den Einschluss dieser einzelnen und gegebenenfalls partiell gestapelten Graphenschichten durch amorphe Bereiche aus (Abbildung I-19).<sup>[20,68]</sup>

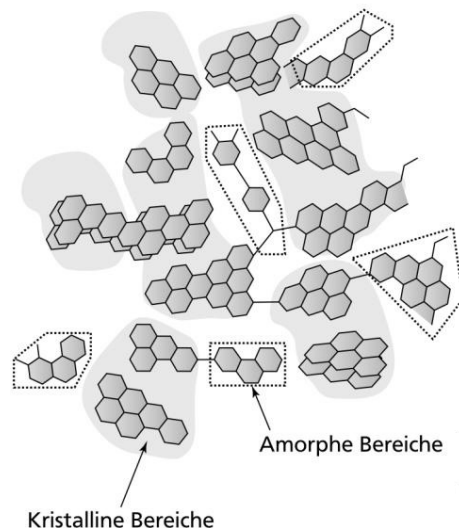


Abbildung I-19: Schematische Darstellung von nicht-graphitischen Kohlenstoffen, deren Struktur auf der Vernetzung und dem Einschluss von Graphenschichten durch amorphen Kohlenstoff basiert. Graphenschichten größerer Dimensionen und möglicher partieller Stapelung sind grau hinterlegt (kristalline Bereiche). Die amorphen Bereiche des nicht-graphitischen Kohlenstoffs sind durch gepunktete Rahmen hervorgehoben.<sup>[1,20,68]</sup>

Zudem kann die Anzahl und Dimension der amorphen sowie kristallinen Bereiche nicht-graphitischer Kohlenstoffe mit ihren Darstellungsparametern, z. B. der Temperatur und dem verwendeten Vorläufermolekül variieren. In der Regel erfolgt die Synthese nicht-graphitischer Kohlenstoffe durch die Karbonisierung organischer Vorläufer, wie Polymere oder Kohlenwasserstoffe, unterhalb von 1500 °C. Durch eine thermische Nachbehandlung der erhaltenen, meist amorphen Kohlenstoffe können weitere strukturelle Umformungen stattfinden, die eine erneute Unterteilung der Kohlenstoffmaterialien erlaubt (Abbildung I-20).<sup>[1,2,20,32]</sup>

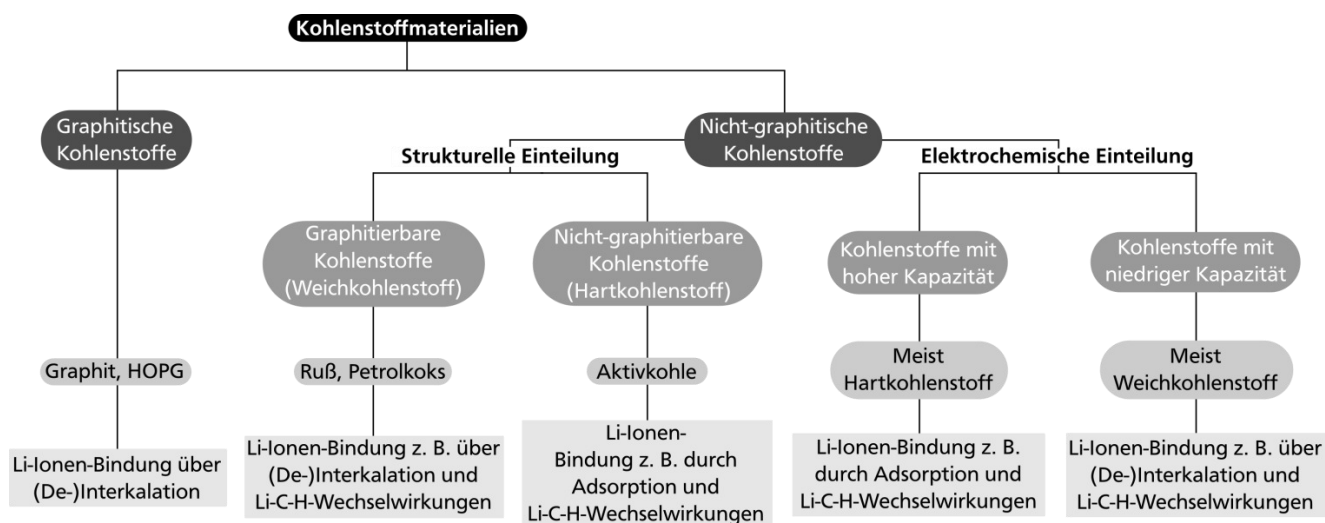


Abbildung I-20: Übersicht zur Klassifizierung der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien nach Winter *et al.*<sup>[68]</sup>

Führt die thermische Nachbehandlung der amorphen Kohlenstoffe bis zu 3000 °C zu einer stetigen, gestapelten Anordnung von Graphenschichten und damit zur Ausbildung von graphitischen Strukturen, wird von einem graphitierbaren Kohlenstoff (Weichkohlenstoff, *soft carbon*) gesprochen. Die Ausbildung der graphitischen Struktur wird ermöglicht, falls die Vernetzung der Graphenschichten des nicht-graphitischen Kohlenstoffs wenig ausgeprägt ist und die Graphenschichten während hoher Temperaturen über ausreichend Bewegungsfreiheit zur Umorientierung verfügen.<sup>[20,68]</sup> Erfolgt diese Umlagerung der ungeordneten Graphenschichten aufgrund ihrer starken Vernetzung selbst im Temperaturbereich von 2500-3000 °C nicht, wird das erhaltene Material als nicht-graphitierbarer Kohlenstoff oder auch Hartkohlenstoff (*hard carbon*) bezeichnet.<sup>[20,68,70]</sup>

In Bezug auf ihre elektrochemische Leistung können die nicht-graphitischen Kohlenstoffe nochmals in zwei Klassen unterteilt werden. So kann nach Winter *et al.* zwischen Kohlenstoffen  $\text{Li}_x\text{C}_6$  mit niedriger ( $x < 1$ , „*low specific charge carbon*“) und höherer Kapazität ( $x > 1$ , „*high specific charge carbon*“) als Graphit unterschieden werden. Folglich sind beispielsweise graphitierbare Kohlenstoffe, wie turbostratischer Kohlenstoff<sup>[71,72]</sup> oder Kohlenstoffe mit ungeordneterer Struktur wie Koks<sup>[71,72]</sup> bzw. Ruß<sup>[68,73]</sup>, den nicht-graphitischen Kohlenstoffen niedriger Kapazität zuzuordnen (Abbildung I-21). Dies resultiert aus ihrer Struktur mit kaum gestapelten, aber verdrehten und gebogenen Graphenschichten, die zum einen wenig ideale Interkalationsplätze für Li-Ionen zur Verfügung stellen.<sup>[20,68]</sup> Zum anderen ist die Umordnung teils vorhandener, gestapelter Graphenschichten mit der Stapelfolge ABAB zu AAAA, die für die Interkalation der Li-Ionen erforderlich ist, aufgrund der untereinander vernetzten Graphenschichten deutlich erschwert. Infolgedessen ergibt sich aus diesen Effekten eine signifikant verringerte Aufnahme von Li-Ionen, sodass  $\text{Li}_x\text{C}_6$  mit  $x$  im Bereich von  $\sim 0,5 - 0,8$  vorliegt.<sup>[20,68,74]</sup>

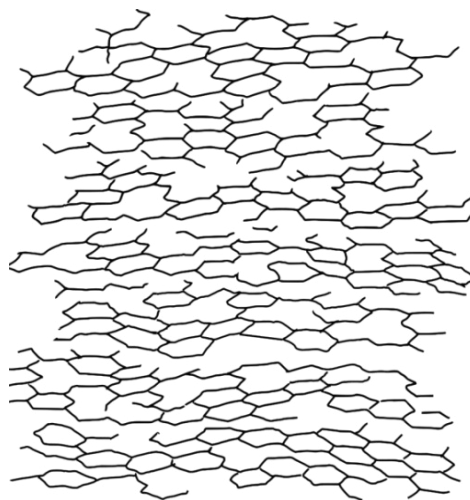


Abbildung I-21: Schema der Struktur turbostratischen Kohlenstoffs. Gebogene und verdrehte hexagonale Bereiche sind über Kohlenstoffketten vernetzt. Eine Stapelung der hexagonal angeordneten Kohlenstoffschichten ist nur über geringe Dimensionen ersichtlich.<sup>[1]</sup>

Im Gegensatz zu diesen Kohlenstoffmaterialien zeigen die Kohlenstoffe höherer Kapazität, die zumeist aus der Karbonisierung von Vorläufermolekülen zwischen 500 und 1000 °C entstehen, Kapazitäten im Bereich von 400 bis 2000 mAh/g. Diese Kapazitäten entsprechen einerseits einem  $x$  von  $\sim 1,2 - 5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  und liegen andererseits teils signifikant über der theoretischen Kapazität von Graphit mit 372 mAh/g. Aus diesem Grund werden mehrere Mechanismen zur Interaktion mit Li-Ionen postuliert, die diese Diskrepanz zwischen der theoretischen Kapazität von Graphit und den Kapazitäten der „*high specific charge*“-Kohlenstoffe erklären sollen.<sup>[1,2,20,68,75–78]</sup> Demnach wird beispiels-

weise angenommen, dass die Li-Ionen in diesen Kohlenstoffen mit hoher Kapazität in direkter Nachbarschaft auf den Graphenschichten und nicht in dem des  $\text{LiC}_6$  entsprechenden Abstands von 430 pm zueinander einlagern (Abbildung I-22 a)).<sup>[75]</sup> Zudem wird vermutet, dass Li-Ionen in Kavitäten mit nanoskaligen Dimensionen zwischen graphitischen Strukturen aufgenommen werden können, was auch eine Steigerung der Kapazität nach sich ziehen würde (Abbildung I-22 b)).<sup>[76]</sup> Eine weitere Theorie basiert darauf, dass Kohlenstoffe geringer Partikelgröße Li-Ionen neben der üblichen Interkalation zwischen die Graphenschichten auch an ihren Randebenen und Oberflächen binden können (Abbildung I-22 c)).<sup>[77]</sup>

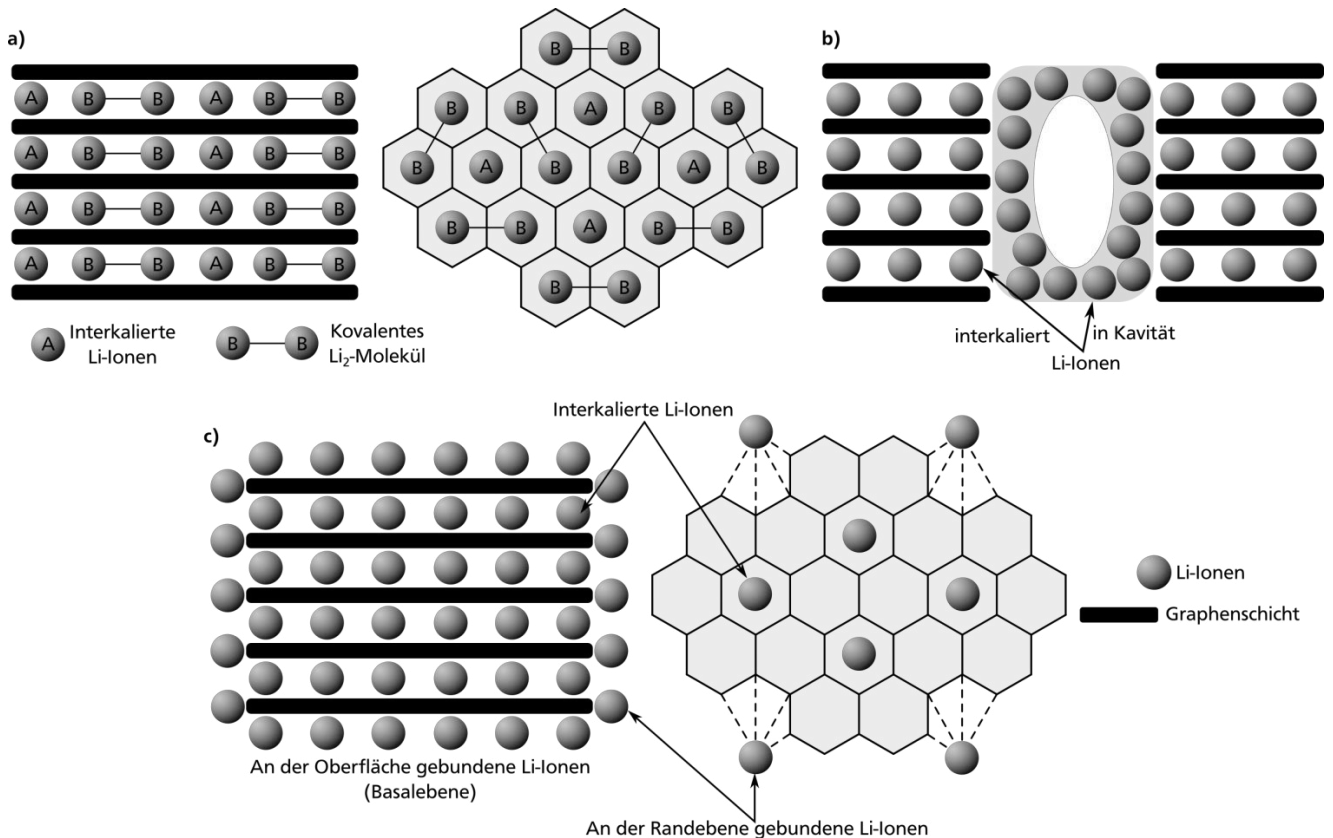


Abbildung I-22: Schematische Darstellung der verschiedenen Theorien zum Interaktionsmechanismus von Li-Ionen mit Kohlenstoff hoher Kapazität („high specific charge carbon“). a) zeigt die Interkalation von Li-Ionen in direkter Nachbarschaft auf einer Graphenschicht. Demgegenüber ist in b) die typische Interkalation der Li-Ionen in die graphitische Struktur zu erkennen, die durch die Aufnahme von Li-Ionen in nanoskalige Kavitäten zwischen den graphitischen Strukturen unterstützt wird. c) demonstriert die Bindung von Li-Ionen an der Basalebene sowie den Randebenen graphitischer Bereiche.<sup>[1,68,75–77]</sup>

Um weitere und genauere Informationen über diese Kohlenstoffe mit hoher Kapazität zu gewinnen, wurde ihr Verhalten, insbesondere von der Gruppe um Dahn<sup>[78–82]</sup>, näher betrachtet. Es zeigt sich, dass Weich- und Hartkohlenstoffe, die unterhalb von 800-900 °C synthetisiert werden, hohe Kapazitäten aufweisen (Abbildung I-23). Anstatt des sonst üblichen graphitischen Stufenprozesses bei der (De-)Interkalation von Li-Ionen, resultieren die Kapazitäten der Weich- und Hartkohlenstoffe aus einer eher kontinuierlichen Entladung und Ladung, zwischen denen ein deutlicher irreversibler Kapazitätsverlust zu beobachten ist (Abbildung I-23 a)).<sup>[1,2,32,68,79–81]</sup> Neben diesem Kapazitätsverlust lässt sich auch eine Hysterese erkennen, die die unterschiedliche Spannung der Li-Ionen-Bindung durch den Kohlenstoff bei der Entladung vergleichend zur höheren Spannung bei der Freisetzung der Li-Ionen während der Ladung beschreibt (Abbildung I-23 a)).<sup>[1,68,79]</sup>

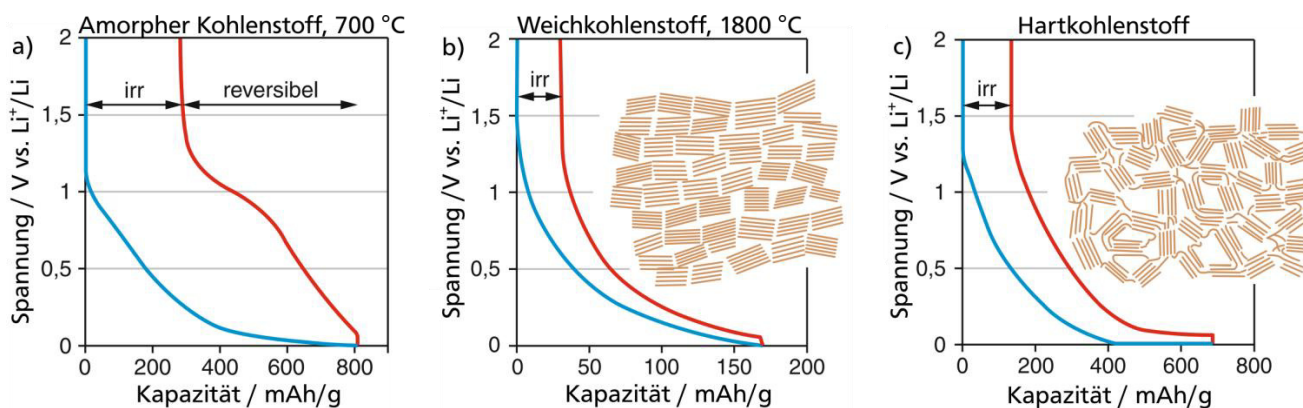


Abbildung I-23: Entlade-Ladekurven für verschiedene nicht-graphitische Kohlenstoffe. a) zeigt die Entladung (blau) und Ladung (rot) eines amorphen Kohlenstoffs, der bei einer Temperatur von 700 °C entstand. Demgegenüber lassen sich anhand von b) und c) die Spannungsprofile für Weichkohlenstoff (*soft carbon*) und Hartkohlenstoff (*hard carbon*) erkennen.<sup>[2,20,70,79]</sup>

Durch weitere Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Hysterese zwischen der Entladung und Ladung des Kohlenstoffmaterials abhängig von dessen Anteil an Wasserstoffatomen ist. Daher wird angenommen, dass eine Bindung von Li-Ionen in der näheren Umgebung von C-H-Bindungen über  $\text{Li}\cdots\text{C}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen erfolgen kann (Abbildung I-24 a)).<sup>[1,2,68,79,83,84]</sup> Diese Theorie wird dadurch unterstützt, dass mit der Entfernung der Wasserstoffatome durch thermische Behandlung und in Abhängigkeit des Kohlenstoffmaterials sowohl eine geänderte Hysterese als auch reduzierte Kapazitäten resultieren.<sup>[1,2,68,72,79,80]</sup> So ergeben sich beispielsweise für Weichkohlenstoffe, die über 1000 °C erzeugt werden, geringe Kapazitäten für  $x < \sim 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Wird die Temperatur ihrer Herstellung erhöht, werden gesteigerte Kapazitäten beobachtet, die auf die stetig zunehmende Anordnung der Graphenschichten entsprechend der graphitischen Struktur in den graphitierbaren Kohlenstoffen zurückzuführen ist (Abbildung I-23 b)).<sup>[68,81,85]</sup>

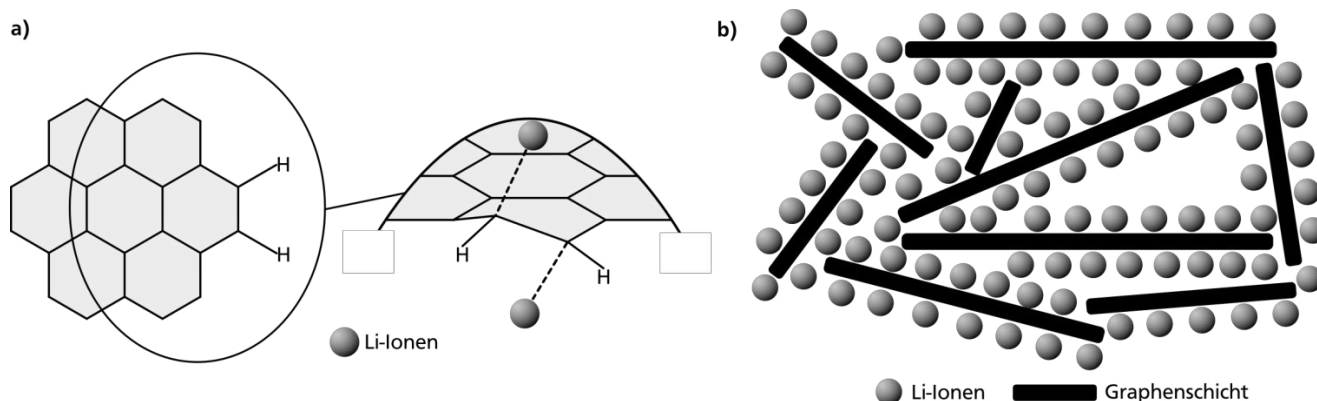


Abbildung I-24: Schema zur Bindung von Li-Ionen über  $\text{Li}\cdots\text{C}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkungen und damit einhergehender Änderung der Hybridisierung der Kohlenstoffatome von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$  (a). b) veranschaulicht die Adsorption von Li-Ionen auf beiden Seiten der Graphenschichten und in den Mikroporen, beruhend auf einer irregulären Stapelung von Graphenschichten („house of cards“-Modell (b)).<sup>[20,78–80,82,84]</sup>

Demgegenüber führt die Erhitzung von Hartkohlenstoffen auf eine Temperatur von etwa 1000 °C zur signifikanten Reduzierung der Hysterese durch die Verringerung des Wasserstoffanteils im Kohlenstoffmaterial. Zudem zeigen die Hartkohlenstoffe eine hohe Kapazität von teilweise einigen hundert mAh/g, wofür jedoch eine Spannung knapp über 0 V und damit nahe der Abscheidung von metallischem Lithium benötigt wird (Abbildung I-23 c)).<sup>[20,68]</sup> Diese Beobachtungen bezüglich der Hartkoh-



lenstoffe können auf ihre Struktur zurückgeführt werden, bei der davon ausgegangen wird, dass sich die einzelnen Graphenschichten ähnlich einem Kartenhaus anordnen und Mikroporen ausbilden (Abbildung I-24 b)). Dementsprechend erlaubt diese Modellvorstellung sowohl eine Adsorption von Li-Ionen auf beiden Seiten einzelner Graphenschichten als auch die Einlagerung der Li-Ionen in entstehenden Mikroporen (Abbildung I-24 b)).<sup>[1,68,78–80,82]</sup>

Letztlich weisen diese Kohlenstoffmaterialien, wenn sie auch eine hohe Kapazität besitzen können, spezifische Nachteile, wie hohe irreversible Kapazitäten auch in höheren Zyklen und eine teils schlechte Zyklenstabilität aufgrund der Hysterese auf. Zudem existiert die Möglichkeit zur Abscheidung von metallischem Lithium aufgrund des für die Adsorption der Li-Ionen erforderlichen Potentials nahe 0 V (Abbildung I-23 c)).

### Wolframtrioxid WO<sub>3</sub>

Das Metalloxid Wolframtrioxid wird infolge seiner Bandlücke von 2,6-2,8 eV, halbleitenden Eigenschaften und Sensitivität gegenüber verschiedener Gase, vor allem NO<sub>2</sub>, bereits in Anwendungsbereichen, wie der Photokatalyse<sup>[86–88]</sup> sowie der Sensorik<sup>[89–91]</sup> untersucht. Zudem ist WO<sub>3</sub> eines der am besten erforschten elektrochromen Materialien, deren Eigenschaften eine spannungsabhängige Farbänderung erlauben und die unter anderem zur Färbung von Fensterscheiben und abblendbaren Spiegeln in Fahrzeugen eingesetzt werden.<sup>[92,93]</sup> Die Funktionalität der spannungsabhängigen Farbänderung verdankt WO<sub>3</sub> zum einen seinem reversiblen Redoxverhalten, das den wiederholten Wechsel von W<sup>+6</sup> zu W<sup>+5</sup> ermöglicht und zur Bildung einer sogenannten Wolframbronze M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (0 < x < 1) führt. Hierbei entspricht M häufig Alkalimetallen, wobei im Falle elektrochromer Elemente insbesondere Lithium verwendet wird, da sich hieraus eine Farbänderung des gelblichen WO<sub>3</sub> zum blauen Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (0 < x < 1) ergibt.<sup>[92,94]</sup> Zum anderen wird die Bildung von M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bzw. Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (0 < x < 1) neben dem reversiblen Redoxverhalten der Wolframatome auch vom strukturellen Aufbau des WO<sub>3</sub> unterstützt.<sup>[95–97]</sup> Der strukturelle durch eckenverknüpfte WO<sub>6</sub>-Oktaeder gekennzeichnete Aufbau des WO<sub>3</sub> ließe sich idealerweise anhand der kubischen Phase des WO<sub>3</sub> beschreiben. Jedoch ist die kubische Phase des WO<sub>3</sub> einerseits in einem Temperaturbereich von -140 °C bis zum Schmelzpunkt des WO<sub>3</sub> bei 1473 °C aufgrund von Gitterdeformationen, die aus dem Pseudo-Jahn-Teller-Effekt resultieren, nicht existent.<sup>[95,98,99]</sup> Andererseits sind diese Gitterdeformationen gegenüber einer idealisierten kubischen WO<sub>3</sub>-Phase als so gering einzustufen, dass die idealisierte kubische Phase, die der Struktur von Rheniumtrioxid ReO<sub>3</sub> entspräche, zur Beschreibung der Struktur und Phasenübergänge des WO<sub>3</sub> verwendet werden kann (Abbildung I-25).<sup>[95,98]</sup>

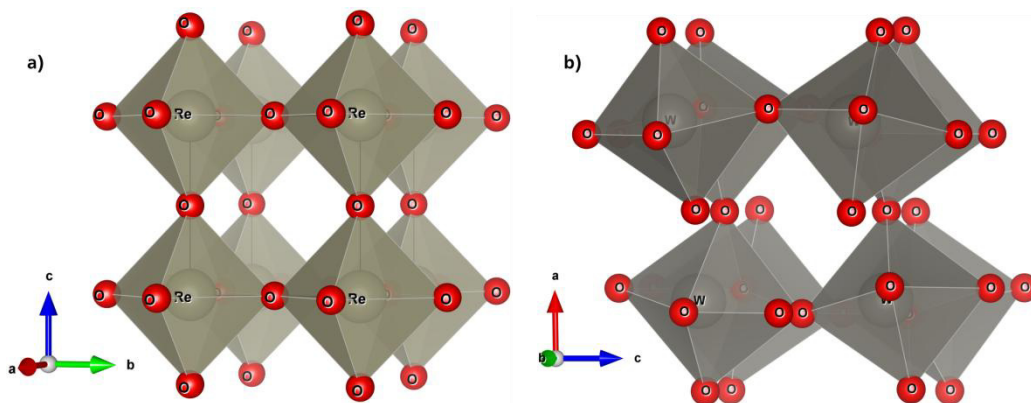


Abbildung I-25: Strukturen des kubischen Rheniumtrioxids ReO<sub>3</sub> (a)) und des monoklinen Wolframtrioxids (b)).<sup>[100,101]</sup> Im Vergleich beider Strukturen wird die Verknüpfung der WO<sub>6</sub>-Oktaeder im Wolframtrioxid deutlich.

In der Struktur des  $\text{ReO}_3$  befinden sich die Rheniumatome auf den Ecken der Elementarzelle und sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, sodass die Struktur durch die Eckenverknüpfung der  $\text{ReO}_6$ -Oktaeder zu beschreiben ist (Abbildung I-25 (a)). Aus dieser Eckenverknüpfung ergibt sich eine kettenartige Struktur in mindestens einer Dimension, die zur Bildung einer charakteristischen Kanalstruktur führt und von welcher die Struktur des Wolframtrioxids abgeleitet werden kann. Dementsprechend zeichnet sich auch der Aufbau des  $\text{WO}_3$  durch die Eckenverknüpfung von  $\text{WO}_6$ -Oktaedern, das kettenartige Strukturmotiv und die Kanalstruktur aus (Abbildung I-25 b)). Je nach Phase des  $\text{WO}_3$ , das monoklin, triklin, orthorhombisch, tetragonal aber auch hexagonal vorliegen kann, weisen die eckenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaeder eine unterschiedlich starke Verkipfung zueinander auf (Abbildung I-25 b), Tabelle I-2).<sup>[95,101,102]</sup> Mit der unterschiedlichen Verkipfung der  $\text{WO}_6$ -Oktaeder einhergehend, ändert sich auch die Geometrie der Kanäle innerhalb der Struktur des  $\text{WO}_3$ , die demzufolge von der Kanalstruktur des  $\text{ReO}_3$  abweicht (Abbildung I-25).<sup>[95,98,100,101,103]</sup>

Tabelle I-2. Übersicht der verschiedenen Phasen von  $\text{WO}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur.<sup>[95,101,102]</sup>

Phase des Wolframtrioxids	Temperatur / °C
Monoklin (Niedrigtemperatur)	-140 bis -50
Triklin	-50 bis 17
Monoklin (Raumtemperatur)	17 bis 330
Orthorhombisch	330 bis 740
Tetragonal	740 bis 1473 (Schmelzpunkt)

Folglich verfügt beispielsweise das monokline  $\text{WO}_3$ , dessen Struktur in Abbildung I-25 b) dargestellt ist, über Kanalstrukturen mit nahezu tetragonaler Geometrie. Demgegenüber besitzt hexagonales  $\text{WO}_3$ , das entgegen den anderen Phasen des  $\text{WO}_3$  nicht temperaturabhängig entsteht, sondern z. B. aus der Dehydratisierung des  $\text{WO}_3$ -Hydrats  $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$  oder Hydrothermalprozessen darzustellen ist, hexagonale sowie trigonale Kanäle (Abbildung I-26).<sup>[29,95–97,101,104,105]</sup>

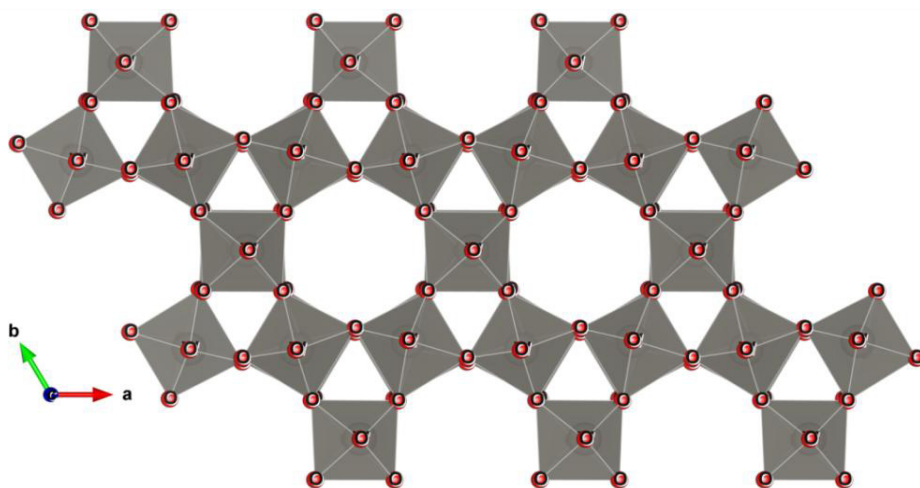


Abbildung I-26: Struktur der hexagonalen Phase des  $\text{WO}_3$ , anhand der die trigonale und hexagonale Geometrie der Kanäle ersichtlich wird.<sup>[106]</sup>

Letztlich ermöglichen diese Kanalstruktur des  $\text{WO}_3$  und das gleichzeitig reversible Redoxverhalten der Wolframatomte die Interkalation von Fremdionen zur Bildung von Wolframbronzen, wie  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ , die

für die Anwendung des  $\text{WO}_3$  in der Elektrochromie erforderlich sind.<sup>[14,92–94,96,97]</sup> Neben der Elektrochromie erlauben die Interkalation und Deinterkalation von Li-Ionen in das bzw. aus dem  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitter nach Reaktionsgleichung 22 auch den Einsatz des  $\text{WO}_3$  als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien<sup>[11,14,105,107–109]</sup>:



Weitere Aspekte, die die Verwendung von  $\text{WO}_3$  als Anodenmaterial attraktiv erscheinen lassen, sind dessen Umweltverträglichkeit, relativ günstiger Preis, elektrische Leitfähigkeit sowie hohe Dichte.<sup>[10,43,94,110–112]</sup> Die hohe Dichte des  $\text{WO}_3$  von  $7,16 \text{ g/cm}^3$  in Kombination mit der theoretischen Kapazität von  $693 \text{ mAh/g}$  kann wiederum in einer hohen volumetrischen Kapazität ( $\text{mAh/cm}^3$ ) und Energiedichte ( $\text{Wh/cm}^3$ ) resultieren. Diese hohe volumetrische Kapazität ( $\text{mAh/cm}^3$ ) und Energiedichte ( $\text{Wh/cm}^3$ ) bieten insbesondere einen Einsatz des  $\text{WO}_3$  als Anodenmaterial in Anwendungen mit limitiertem Raum an.<sup>[1,18,43,111,112]</sup> Jedoch ist zu berücksichtigen, dass zur Berechnung der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$  von  $693 \text{ mAh/g}$  eine vollständige Reduktion und Oxidation des Wolframs angenommen wird. Da diese vollständige Reduktion bzw. Oxidation des Wolframs einzig durch den Prozess der (De-)Interkalation von Li-Ionen in das bzw. aus dem  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitter nicht zu ermöglichen ist (Gl. 22), wird  $\text{WO}_3$  abhängig von der verwendeten Literatur nicht als Interkalationsverbindung, sondern als Konversionsmaterial klassifiziert<sup>[4,18,113]</sup>:



Um diese Diskrepanz der Klassifizierung des  $\text{WO}_3$  in die Kategorien der Interkalations- und Konversionsmaterialien zu beseitigen sowie den Mechanismus der Inkorporation von Li-Ionen durch  $\text{WO}_3$  zu analysieren, wurden Untersuchungsmethoden wie *in situ* TEM und XRD eingesetzt. Folglich zeigen neueste Ergebnisse, dass der Mechanismus zur Inkorporation von Li-Ionen durch  $\text{WO}_3$  sowohl auf der Interkalation der Ionen als auch der chemischen Konversion des  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  beruht (Abbildung I-27).<sup>[10,11,114,115]</sup> So erfolgt bei der Ladung des Anodenmaterials  $\text{WO}_3$  zuerst die Interkalation der Li-Ionen, die mit Phasenübergängen des  $\text{WO}_3$ , ausgehend von der monoklinen, über die tetragonale und schließlich zur kubischen Phase, einhergeht<sup>[10,14,115]</sup>:

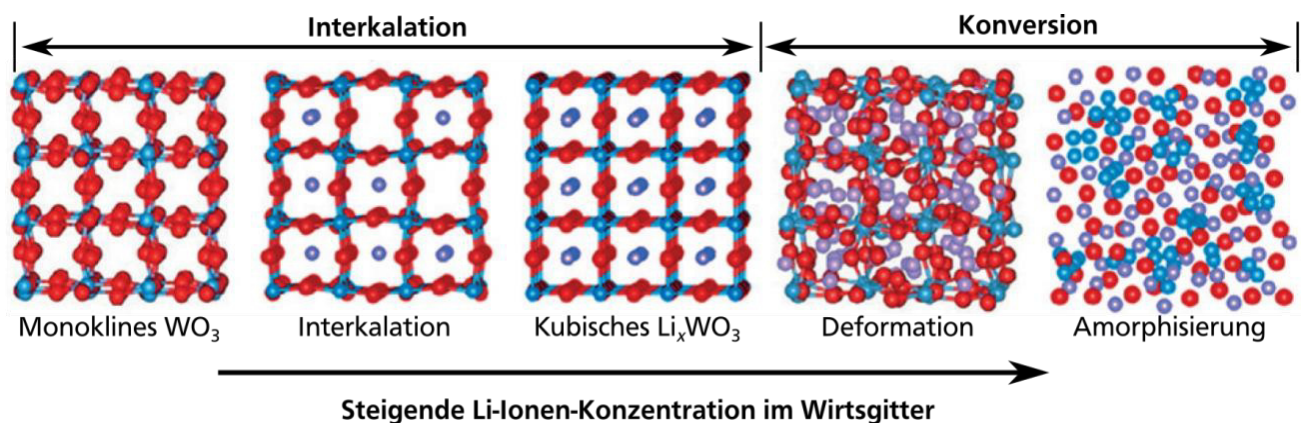
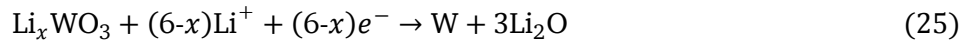


Abbildung I-27: Schematische Darstellung der strukturellen Änderungen des  $\text{WO}_3$  bei der Interkalation von Li-Ionen.<sup>[11]</sup> Ausgehend von der monoklinen Phase des  $\text{WO}_3$  findet die Bildung von  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  statt, das zum amorphen W und  $\text{Li}_2\text{O}$  reagiert.

Nach der vollständigen Interkalation der Li-Ionen in das WO<sub>3</sub>-Wirtsgitter und Bildung des kubischen Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, die zu einer kleineren Volumenexpansion von 17 % im Vergleich zu Si (bis zu 400 %) führt, beginnt die Deformation des Kristallgitters.<sup>[11,45,49,50]</sup> Diese Deformation resultiert aus der Wechselwirkung der interkalierten Li-Ionen mit den Sauerstoffatomen der WO<sub>6</sub>-Oktaeder, die eine Verzerrung und Destabilisierung des WO<sub>3</sub>-Gitters zur Folge hat (Abbildung I-27). Als Konsequenz bricht bei der Konversionsreaktion das deformierte Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> zur amorphen Struktur zusammen, sodass sich die Bildung des metallischen Wolframs und Li<sub>2</sub>O nach folgendem Prozess ergibt<sup>[10,11,114,115]</sup>:



Übertragen auf die Entladung einer Halbzelle bestehend aus WO<sub>3</sub> als Arbeitselektrode und metallischem Lithium als Referenz- und Gegenelektrode bedeutet dies, dass bis zu einer Spannung von 0,8-0,7 V Li-Ionen in das WO<sub>3</sub> interkaliert werden. Ab diesem Spannungsbereich schließt sich die Konversionsreaktion des Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bis zur Entladeschlussspannung von meist 0,01 V an.<sup>[10,11,114,115]</sup> Diese führt, wie beschrieben und für Konversionsmaterialien üblich, zur Bildung röntgenamorphen metallischen Wolframs und Li<sub>2</sub>O sowie zur damit einhergehenden Verringerung der Kristallinität des WO<sub>3</sub>-Gitters mit voranschreitender Zyklisierung.<sup>[10-12,114]</sup> Ferner kann die steigende Amorphie des WO<sub>3</sub> bei dessen Zyklisierung anhand hochauflösender *in situ* TEM-Untersuchungen aufgeklärt werden (Abbildung I-28). Dementsprechend wird mit dem Einlagern und Vordringen der Li-Ionen in das Gitter des in diesem Fall einkristallinen WO<sub>3</sub>-Films amorphes Material erhalten. Dies kann deutlich am Verlust der Netzebenen beobachtet werden und bestätigt somit die Kombination aus Interkalation- und Konversionsmechanismus bei der Reaktion von WO<sub>3</sub> mit Li-Ionen (Abbildung I-28).<sup>[11]</sup>

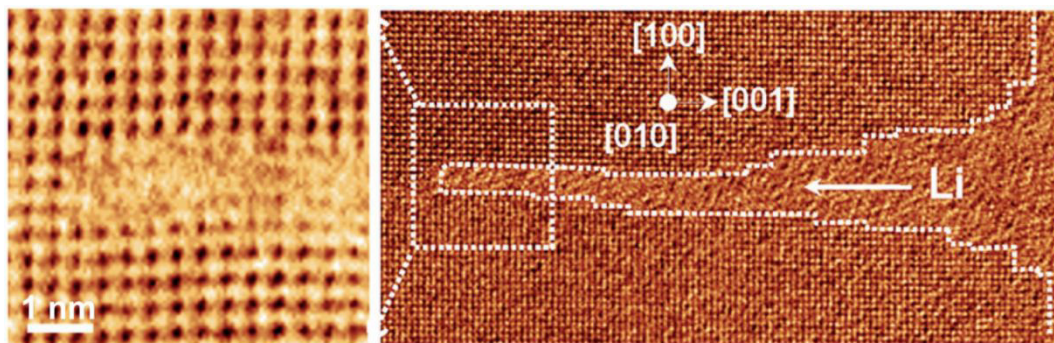


Abbildung I-28: Hochauflösende *in situ* TEM-Aufnahme des Interkalationsprozesses der Li-Ionen in das WO<sub>3</sub>-Wirtsgitter.<sup>[11]</sup> Die zunehmende Amorphisierung durch die Einlagerung der Li-Ionen ist zu erkennen (weißer Pfeil).

Als Resultat dieser Kombination aus Interkalations- und Konversionsreaktion werden für WO<sub>3</sub> Kapazitäten im Bereich von 100-700 mAh/g beschrieben, sodass beispielsweise die Kapazität für WO<sub>3</sub>-Nanopartikel in monokliner Phase 100 mAh/g<sup>[107]</sup> beträgt (Tabelle I-3). Vergleichend dazu ist für hierarchisch strukturiertes WO<sub>3</sub> der gleichen Phase eine Kapazität von 550 mAh/g<sup>[116]</sup> geschildert, wohingegen sich die Kapazitäten eindimensionaler WO<sub>3</sub>-Strukturen hexagonaler Phase mit 200-650 mAh/g<sup>[105,117]</sup> nahe der theoretischen Kapazitäten von 693 mAh/g befinden können.<sup>[18,113,118]</sup> Zudem zeigt sich, dass WO<sub>3</sub> überwiegend in monokliner und hexagonaler Phase kristallisiert, was damit zu begründen ist, dass die monokline Phase die stabile Raumtemperaturphase des WO<sub>3</sub> darstellt.<sup>[95,101,102]</sup> Die Existenz der hexagonalen Phase basiert indessen auf einer minimalen, aber er-



forderlichen Menge an Fremdionen innerhalb der hexagonalen Kanäle, die die Stabilität dieser Phase gewährleisten.<sup>[119–121]</sup>

Tabelle I-3: Übersicht einiger Kapazitäten verschiedener WO<sub>3</sub>-Strukturen, die in der Literatur beschrieben sind.

Material	Entladekapazität <sub>zyklus</sub> / mAh/g	Phase
WO <sub>3</sub> -Nanopartikel <sup>[107]</sup>	713 <sub>1</sub> ; 492 <sub>2</sub> ; ~125 <sub>10</sub> ; 95 <sub>25</sub> ; 66 <sub>50</sub>	Monoklin
WO <sub>3</sub> -Nanoschichten <sup>[113]</sup>	1018 <sub>1</sub> ; ~610 <sub>2</sub> ; ~575 <sub>10</sub> ; ~525 <sub>25</sub> ; 555 <sub>50</sub>	Monoklin
Hierarchische WO <sub>3</sub> -Nanoschichten <sup>[116]</sup>	770 <sub>1</sub> ; 550 <sub>2</sub> ; 470 <sub>25</sub>	Monoklin
Aggregierte WO <sub>3</sub> -Strukturen <sup>[10]</sup>	628 <sub>1</sub> ; ~575 <sub>10</sub> ; ~550 <sub>25</sub> ; ~430 <sub>50</sub>	Monoklin
Hierarchische WO <sub>3</sub> -Nanostrukturen <sup>[115]</sup>	515 <sub>1</sub> ; 321 <sub>2</sub> ; ~300 <sub>10</sub> ; ~300 <sub>30</sub> ; 276 <sub>60</sub>	Monoklin
WO <sub>3</sub> -Nanoschichten/Graphen-Komposit <sup>[113]</sup>	~1400 <sub>1</sub> ; ~875 <sub>2</sub> ; ~750 <sub>10</sub> ; ~700 <sub>25</sub> ; 689 <sub>50</sub>	Monoklin
Polykristalline WO <sub>3</sub> -Sphären <sup>[109]</sup>	~1300 <sub>1</sub> ; ~710 <sub>10</sub> ; ~300 <sub>25</sub> ; 222 <sub>50</sub>	Hexagonal
WO <sub>3</sub> -Mesokristalle <sup>[109]</sup>	1379 <sub>1</sub> ; 776 <sub>10</sub> ; ~570 <sub>25</sub> ; 426 <sub>50</sub>	Hexagonal
Hohle WO <sub>3</sub> -Nanopartikel <sup>[107]</sup>	1054 <sub>1</sub> ; 767 <sub>2</sub> ; ~450 <sub>10</sub> ; 381 <sub>25</sub> ; 332 <sub>50</sub>	Hexagonal
Stabähnliche WO <sub>3</sub> -Einkristalle <sup>[109]</sup>	~1280 <sub>1</sub> ; ~575 <sub>10</sub> ; ~430 <sub>25</sub> ; 287 <sub>50</sub>	Hexagonal
WO <sub>3</sub> -Nanostäbe <sup>[105]</sup>	240 <sub>1</sub> ; 205 <sub>2</sub>	Hexagonal
WO <sub>3</sub> -Nanostäbe <sup>[117]</sup>	873 <sub>1</sub> ; 629 <sub>2</sub> ; 646 <sub>10</sub> ; 607 <sub>30</sub>	Hexagonal
WO <sub>3</sub> -Nanofasern <sup>[108]</sup>	218 <sub>1</sub> ; ~196 <sub>2</sub> ; ~185 <sub>25</sub> ; 164 <sub>50</sub>	Hexagonal
WO <sub>x</sub> -Nanopartikel <sup>[122]</sup>	~700 <sub>1</sub> ; ~175 <sub>10</sub> ; ~100 <sub>25</sub> ; ~90 <sub>50</sub> ; ~90 <sub>85</sub>	WO <sub>2,83</sub>
WO <sub>x</sub> -C-Nanofasern <sup>[122]</sup>	646 <sub>1</sub> ; ~425 <sub>10</sub> ; ~380 <sub>25</sub> ; ~340 <sub>50</sub> ; 321 <sub>85</sub>	WO <sub>2,83</sub>

Für die unterschiedlichen Kapazitäten der aufgeführten Literaturdaten können neben verschiedener experimenteller Parameter, wie der C-Rate und der Additive<sup>[1,20,123–125]</sup>, auch die Differenzen der monoklinen und hexagonalen Phase sowie die Morphologie des WO<sub>3</sub> verantwortlich sein.<sup>[10,11,14,94,96,126]</sup> So verfügt die monokline Phase des WO<sub>3</sub> zwar prinzipiell über eine bessere elektrische Leitfähigkeit als die hexagonale Phase, demgegenüber steht jedoch die erhöhte Diffusion der Li-Ionen innerhalb der hexagonalen Phase.<sup>[94,126]</sup> Diese optimierte Diffusion der Li-Ionen kann unter anderem auf eine erleichterte Interkalation von Ionen in die größeren, hexagonalen Kanäle des hexagonalen WO<sub>3</sub> vergleichend zur nahezu tetragonalen Kanalstruktur der monoklinen Phase zurückgeführt werden (Abbildung I-25 b), Abbildung I-26).<sup>[94,96,97,126]</sup> Hieraus kann sich eine erhöhte Kapazität der hexagonalen Phase ergeben, da die Diffusion der Li-Ionen innerhalb des Festkörpers meist den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Redoxreaktionen bei der (Ent-)Ladung einer Li-Ionen-Batterie darstellt.<sup>[1,18,20,40,43,126]</sup> Des Weiteren ist auch die Korrelation zwischen der Morphologie des WO<sub>3</sub> und der Menge an interkalierten Li-Ionen bis zum Beginn der Konversionsreaktion von Relevanz. Entsprechend dieser Korrelation können für WO<sub>3</sub> als Vollmaterial („bulk“-Material) pro Formeleinheit 0,5 Li-Ionen aufgenommen werden, sodass sich durch die Interkalation der Li-Ionen Li<sub>0,5</sub>WO<sub>3</sub> vor der Konversionsreaktion ergibt.<sup>[14]</sup> Für WO<sub>3</sub>-Nanodrähte oder aggregierte WO<sub>3</sub>-Strukturen können hingegen, aufgrund einer größeren Oberfläche und höheren Anzahl elektrochemisch aktiver Zentren auf der Oberfläche, etwa 1,12 Li-Ionen pro Formeleinheit interkalieren.<sup>[10,127]</sup> Zudem wird die Diffusion der Li-Ionen durch die erhöhte Oberfläche und den geänderten Durchmesser ins Zentrum dieser Materialien vereinfacht und die Limitierung der Redoxreaktionen bei der (Ent-)Ladung durch die Li-Ionen-Diffusion innerhalb des Festkörpers reduziert.<sup>[1,20,43]</sup>

Somit verdeutlichen diese Literaturdaten zur Anwendung von  $\text{WO}_3$  als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien, dass sich insbesondere eindimensional strukturiertes  $\text{WO}_3$  in hexagonaler Phase aufgrund seiner hohen Kapazitäten als Anodenmaterial eignet. Zudem sind, wie in der Einleitung dieser Arbeit formuliert, keine relevanten elektrochemischen Untersuchungen zur Verwendung und Erzeugung von quasi dreidimensionalen Elektroden auf Basis vertikal angeordneter Nanodrahtarchitekturen in Li-Ionen-Batterien beschrieben, was das Ziel und die Herausforderung dieser Arbeit unterstreicht. Des Weiteren zeigt sich der Vorteil der  $\text{WO}_3$ -Strukturen im Vergleich zu Graphit, da sich die experimentellen Kapazitäten der  $\text{WO}_3$ -Strukturen deutlich über der theoretischen Kapazität von Graphit mit 372 mAh/g befinden. Dies wird unter Berücksichtigung der Differenz zwischen der Dichte von Graphit und  $\text{WO}_3$  mit 2,26 zu 7,16 g/cm<sup>3</sup> noch deutlicher, da hierdurch in einem begrenzten Volumen mehr als die dreifache Masse an  $\text{WO}_3$  platziert werden kann. Hieraus resultierend ergibt sich eine hohe Energiedichte für  $\text{WO}_3$ , die beispielsweise für den Einsatzbereich der Elektromobilität benötigt wird.<sup>[1,2,32,115]</sup> Zur Darstellung der aufgeführten  $\text{WO}_3$ -Strukturen werden zumeist lösungsbasierte Prozesse wie das Sol-Gel-, Hydrothermal- oder Solvothermalverfahren verwendet. Hierbei werden Vorläufer, unter anderem Natriumwolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , Ammoniumparawolframat  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$  oder Wolfram(VI)-chlorid  $\text{WCl}_6$  eingesetzt, die durch geeignete Synthesebedingungen, beispielsweise Temperatur, Konzentration, pH-Wert oder strukturdirigierende Agenzien, zu den gewünschten  $\text{WO}_3$ -Morphologien führen.<sup>[94,105,115,117,118,128]</sup> Hoch geordnetes mesoporöses  $\text{WO}_3$  und substöchiometrisches  $\text{WO}_{3-x}$  kann auf Basis von Polymer- oder Silica-Templaten durch Templatverfahren entstehen.<sup>[18,118,129,130]</sup> Ferner sind durch die Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren oder porösen Aluminiumoxid-Membranen als Template  $\text{WO}_3$ -Nanofasern oder -Nanodrähte zu erzeugen, die über keinerlei Vorzugsorientierung verfügen und deren elektrochemisches Potential nicht untersucht wurde.<sup>[131–133]</sup> Zudem können eindimensional geordnete Wolframoxid-Strukturen beispielsweise durch das thermische Verdampfen von Wolfram auf geeignete Substrate<sup>[118,134,135]</sup>, die chemische Gasphasenabscheidung<sup>[27]</sup>, Hydrothermalverfahren<sup>[29]</sup>, Anodisierung<sup>[30]</sup> oder Templatprozesse beruhend auf porösem Aluminiumoxid<sup>[31]</sup> erhalten werden. Abschließend kann durch die thermische Zersetzung von Ammoniumparawolframat  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$  im Temperaturbereich von 500–600 °C unter Inertgas partikuläres hexagonales  $\text{WO}_3$  gewonnen werden, wohingegen die Kalzinierung unter Luft zu monoklinem  $\text{WO}_3$  führt.<sup>[87,119–121,136]</sup>

## Molybdänoxide $\text{MoO}_3$ und $\text{MoO}_2$

Analog zu  $\text{WO}_3$  können Molybdänoxide wie  $\text{MoO}_3$  zum einen durch das thermische Zersetzen von Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ab einer Temperatur von ca. 400 °C erhalten werden.<sup>[137,138]</sup> Zum anderen lässt sich  $\text{MoO}_3$  durch die Gasphasenabscheidung von Molybdän oder Molybdänhexacarbonyl sowie die Sublimation von  $\text{MoO}_3$  in Form von Filmen und Schichten erzeugen.<sup>[139–141]</sup> Des Weiteren ist die Synthese von Nanostäben<sup>[142]</sup> und Mikroboxen<sup>[143]</sup> über Templatverfahren möglich, wohingegen die meist verwendete Methode zur Herstellung von  $\text{MoO}_3$  auf Sol-Gel- oder Hydrothermalverfahren basiert.<sup>[17,19,144–150]</sup> Hieraus ergeben sich abhängig von den verwendeten Synthesebedingungen und Vorläufern, wie  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , beispielsweise Nanostäbe<sup>[144,148]</sup> und Nanobänder<sup>[146,147,149,150]</sup> verschiedener Dimensionen ohne Vorzugsorientierung. Geordnete eindimensionale Strukturen können unter anderem durch Flammensynthese<sup>[151]</sup>, thermisches Verdampfen<sup>[152]</sup> und Gasphasenabscheidung<sup>[153]</sup> präpariert werden. Strukturell kann das über die beschriebenen Methoden dargestellte  $\text{MoO}_3$ , ähnlich zu  $\text{WO}_3$ , in mehreren Phasen vorliegen. So existiert  $\text{MoO}_3$  in einer metastabilen hexagonalen ( $h\text{-MoO}_3$ ) und monoklinen Phase ( $\beta\text{-MoO}_3$ ) sowie in

reduzierten substöchiometrischen Phasen mit Strukturen, die auf dem  $\text{ReO}_3$ -Gitter beruhen. Demgegenüber verfügt die thermodynamisch stabile orthorhombische Phase des  $\text{MoO}_3$ ,  $\alpha\text{-MoO}_3$ , in welche die metastabile hexagonale und monokline Phase durch Erhitzen überführt werden können, über eine einzigartige zweidimensionale Schichtstruktur (Abbildung I-29).<sup>[141,150,154,155]</sup> Diese Schichtstruktur basiert, ähnlich zu den Graphenschichten im Graphit, auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen alternierenden Schichten, wobei die einzelnen Schichten wiederum aus zwei Unterschichten bestehen.<sup>[141,150,154]</sup> Die einzelnen Unterschichten sind durch deformierte, eckenverknüpfte  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder aufgebaut, deren Kantenverknüpfung letztlich zur Stapelung zweier Unterschichten führt.<sup>[141,150,154]</sup>

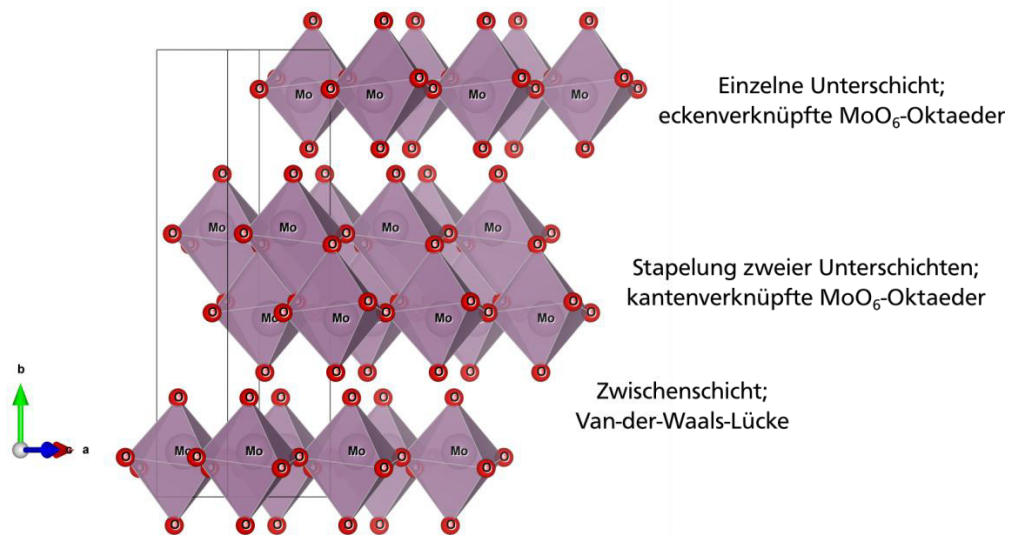
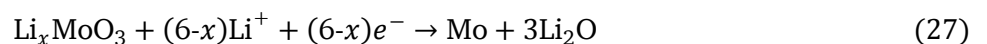


Abbildung I-29: Struktur des thermodynamisch stabilen orthorhombischen  $\alpha\text{-MoO}_3$ .<sup>[156]</sup>

Aufgrund dieser zweidimensionalen Schichtstruktur und dem resultierenden Abstand zwischen den alternierenden Schichten ist die (De-)Interkalation von Ionen in das/aus dem  $\text{MoO}_3$ -Gitter möglich. Infolgedessen und der Reversibilität dieses Prozesses, bei der die Molybdänatome zwischen den Oxidationsstufen +6 und +5 wechseln, kann  $\alpha\text{-MoO}_3$  zur Anwendung in elektrochromen Elementen verwendet werden.<sup>[15,150,157,158]</sup> Doch neben dieser möglichen Applikation ist auch der Einsatz für Li-Ionen-Batterien erforscht, insbesondere weil  $\alpha\text{-MoO}_3$  die zweithöchste theoretische Kapazität aller Metalloxide von 1117 mAh/g aufweist.<sup>[4,13]</sup> Die Interkalation von Li-Ionen in das  $\text{MoO}_3$ -Wirtsgitter verläuft nach folgender Reaktionsgleichung



und geht mit der Vergrößerung des Abstands der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten einher. Dies resultiert zum einen sowohl aus der Einlagerung von Li-Ionen in die Zwischenschicht der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten als auch in die Hohlräume der gestapelten Unterschichten selbst. Zum anderen zieht die Interkalation von Li-Ionen irreversible strukturelle Änderungen des Wirtsgitters, zu deren Zeitpunkt  $x$  in  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  etwa 0,25 beträgt, nach sich.<sup>[15,17,19,150]</sup> Die weitere Interkalation von Li-Ionen in  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  führt zu einem  $x$  im Bereich von 1,2-2, bei dem die Interkalation beendet ist und sich, analog zu  $\text{WO}_3$ , die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  anschließt<sup>[13,17,19,159]</sup>:



Die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  zu metallischem Mo und  $\text{Li}_2\text{O}$  resultiert entsprechend der Charakteristik von Konversionsmaterialien in der vollständigen Amorphisierung des Aktivmaterials. Bei der Rückreaktion, also der Oxidation des Molybdäns und Zersetzung des  $\text{Li}_2\text{O}$ , ist eine Besonderheit des  $\alpha\text{-MoO}_3$  zu beobachten. Aufgrund der irreversiblen Phasenumwandlung bei der ersten Interkalation der Li-Ionen in das  $\text{MoO}_3$ -Wirtsgitter erfolgt die Oxidation des Mo nicht mehr zu  $\text{MoO}_3$ , sondern zu  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$ .<sup>[13,17,19,159]</sup> Da sowohl  $\text{Li}_2\text{MoO}_3$  als auch die Produkte der Konversion Mo und  $\text{Li}_2\text{O}$  amorph vorliegen, findet die Zyklisierung des  $\text{MoO}_3$  letztlich in einem quasi-amorphen Zustand statt.<sup>[13,17,19,159]</sup> Ein weiteres Charakteristikum bei der Zyklisierung von  $\text{MoO}_3$  kann für den Fall reduzierter Spezies, wie  $\text{MoO}_3$ -Suboxiden der Form  $\text{MoO}_{3-x}$ , die z. B. bei der Darstellung von  $\alpha\text{-MoO}_3$  als Nebenphasen entstehen können, eintreten.<sup>[160,161]</sup> So wird von Jung *et al.* beschrieben, dass es bei der Zyklisierung von  $\text{MoO}_{3-x}$ -Suboxiden zu einer unvollständigen Oxidation des Mo nach der Konversionsreaktionen kommen kann, was wiederum eine unvollendete Bildung des  $\text{MoO}_3$ -Wirtsgitters nach sich zieht.<sup>[13]</sup> Dementsprechend erfolgt mit voranschreitender Zyklenzahl der Abbau des  $\text{MoO}_3$ , wohingegen die vermehrte Bildung von  $\text{MoO}_2$  zu beobachten ist, sodass die Zyklisierung letztlich auf  $\text{MoO}_2$  basiert.<sup>[13]</sup>  $\text{MoO}_2$  verfügt entgegen dem Halbleiter  $\text{MoO}_3$  über metallische Leitfähigkeit, weist eine theoretische Kapazität von 838 mAh/g auf und interagiert mit Li-Ionen prinzipiell über den Mechanismus der (De-)Interkalation bzw. Additionsreaktion<sup>4[13,154,155,162]</sup>:



Die Interkalation der Li-Ionen in das  $\text{MoO}_2$  wird durch dessen Struktur, die einem deformierten Rutil-Gitter entspricht und in deren Elementarzelle vier Formeleinheiten des  $\text{MoO}_2$  liegen, ermöglicht (Abbildung I-30).

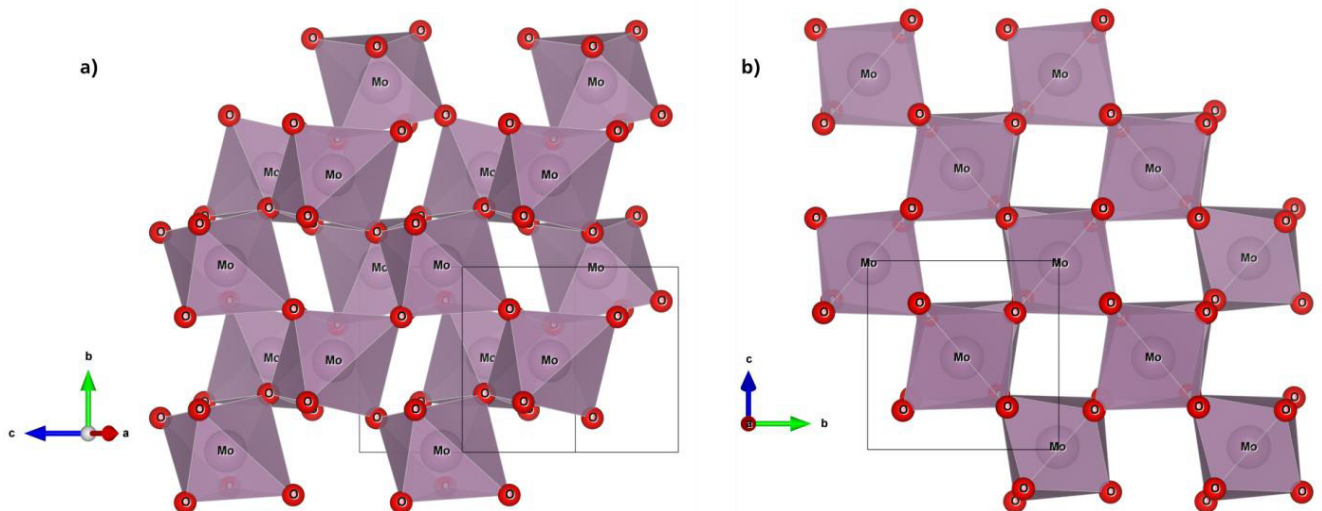


Abbildung I-30: Struktur des  $\text{MoO}_2$ . Anhand von a) lässt sich die dreidimensionale Verknüpfung der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder erkennen, wohingegen b) die Oktaederlücken zur Interkalation der Li-Ionen hervorhebt.<sup>[163]</sup>

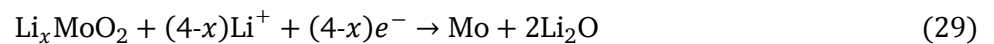
Somit ist die Struktur des  $\text{MoO}_2$  durch Ketten eckenverknüpfter  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder gekennzeichnet, die über ihre Kanten dreidimensional miteinander verbunden sind.<sup>[162,164,165]</sup> Aufgrund der alternierenden

<sup>4</sup> Der Prozess zur Bildung von  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  aus  $\text{MoO}_2$  nach dem Schema  $\text{MoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{MoO}_2$  wird in der Literatur sowohl als Additionsreaktionsreaktion als auch (De-)Interkalation beschrieben. Aus diesem Grund werden die Begriffe für die Reaktion zwischen  $\text{MoO}_2$  und Li-Ionen im Folgenden synonym verwendet.

Abstände zwischen den Mo-Atomen in der Struktur des MoO<sub>2</sub> resultiert die Deformation der MoO<sub>6</sub>-Oktaeder mit gleichzeitiger Kristallisation im monoklinen Kristallsystem, anstelle des für Rutil typischen tetragonalen Kristallsystems. Die Oktaederlücken, die sich zwischen den dreidimensional vernetzten Ketten aus MoO<sub>6</sub>-Oktaedern befinden, stehen letztlich zur Interkalation der Li-Ionen zur Verfügung (Abbildung I-30 b)).<sup>[165]</sup>

Bei der Interkalation, die für Li<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub> mit  $0 < x < 1$  erfolgen kann, findet die Phasenumwandlung des monoklinen Kristallsystem zum orthorhombischen und erneut zum monoklinen System statt.<sup>[162,165,166]</sup>

Hierbei ist zu beachten, dass MoO<sub>2</sub> als Vollmaterial auf die Interkalation als Bindungsmechanismus für Li-Ionen aufgrund energetischer Barrieren beschränkt ist. Beruhend auf der verbesserten Kinetik der Li-Ionen-Diffusion in Nanomaterialien durch ihr erhöhtes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und der gestiegenen Zahl an Defektstellen vergleichend zum Vollmaterial, wird die Konversionsreaktion des MoO<sub>2</sub> ermöglicht.<sup>[13,162,165,167–169]</sup> Dementsprechend findet für Nanomaterialien nach beendeter Interkalation in das MoO<sub>2</sub>-Gitter, die Konversionsreaktion des Li<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub> zu amorphem metallischem Mo und Li<sub>2</sub>O statt<sup>[13,162,165–168]</sup>:



Somit reagieren MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>2</sub>, analog zu WO<sub>3</sub>, über eine Kombination aus der Interkalation von Li-Ionen und die sich anschließende Konversion des lithiierten Metalloxids zum amorphen Metall und Li<sub>2</sub>O. Die hieraus resultierenden Kapazitäten für MoO<sub>3</sub> und MoO<sub>2</sub> auf Basis von Literaturdaten liegen im Bereich von 120 bis 1350 mAh/g bzw. 300 bis 1037 mAh/g und sind mit der zugehörigen Morphologie in Tabelle I-4 zusammenfassend dargestellt. Insgesamt ist für beide Molybdänoxide eine deutlich höhere Kapazität als die theoretische Kapazität von Graphit zu realisieren, was ihr hohes Potenzial als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterie demonstriert. Außerdem lässt sich sowohl für WO<sub>3</sub> als auch die beschriebenen Molybdänoxide feststellen, dass ihre elektrochemische Leistung durch die Änderung ihrer Morphologie im nanoskaligen Bereich sowie ihre Kombination mit elektrisch leitfähigeren Kohlenstoffmaterialien im Vergleich zum Vollmaterial zu steigern ist.



Tabelle I-4: Übersicht einiger Kapazitäten für Molybdänoxide verschiedener Morphologie basierend auf Literaturdaten.

Material	Morphologie des Oxides	Entladekapazität <sub>Zyklus</sub> / mAh/g
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> <sup>[13]</sup>	Vollmaterial	~1250 <sub>1</sub> ; ~750 <sub>2</sub> ; ~350 <sub>5</sub> ; ~200 <sub>15</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> <sup>[19]</sup>	Poröses Material	~700 <sub>1</sub> ; ~650 <sub>25</sub> ; ~600 <sub>50</sub> ; ~575 <sub>100</sub> ; ~500 <sub>200</sub> ; ~390 <sub>300</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> /CNT-Komposit <sup>[19]</sup>	Poröses Material	1041 <sub>1</sub> ; ~1100 <sub>25</sub> ; ~1150 <sub>50</sub> ; ~1200 <sub>200</sub> ; 1350 <sub>300</sub> (CNTs: 285 <sub>1</sub> ; ~300 <sub>25</sub> ; ~300 <sub>50</sub> ; ~300 <sub>100</sub> ; ~400 <sub>200</sub> ; 454 <sub>300</sub> )
MoO <sub>3</sub> <sup>[170]</sup>	Nanopartikel	1018 <sub>1</sub> ; ~640 <sub>20</sub> ; 593 <sub>30</sub> ; ~600 <sub>50</sub> ; ~675 <sub>90</sub>
MoO <sub>3</sub> mit Kohlenstoffbeschichtung <sup>[171]</sup>	Nanostäbe	897 <sub>1</sub> ; ~850 <sub>2</sub> ; ~750 <sub>10</sub> ; 724 <sub>21</sub> ; ~900 <sub>50</sub> ; 856 <sub>110</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> <sup>[17]</sup>	Nanobänder	1000 <sub>1</sub> ; 450 <sub>5</sub> ; 225 <sub>20</sub> ; 175 <sub>50</sub> ; ~200 <sub>80</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> /Graphen-Komposit <sup>[17]</sup>	Nanobänder	~1400 <sub>1</sub> ; ~975 <sub>5</sub> ; ~850 <sub>20</sub> ; ~875 <sub>50</sub> ; ~900 <sub>80</sub> Graphen: ~1300 <sub>1</sub> ; ~800 <sub>5</sub> ; ~675 <sub>20</sub> ; ~550 <sub>50</sub> ; ~575 <sub>80</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> <sup>[146]</sup>	Nanobänder	~1275 <sub>1</sub> ; ~575 <sub>5</sub> ; ~450 <sub>10</sub> ; ~350 <sub>25</sub> ; ~300 <sub>50</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> mit Kohlenstoffbeschichtung <sup>[146]</sup>	Nanobänder	~1350 <sub>1</sub> ; ~1100 <sub>5</sub> ; ~1000 <sub>10</sub> ; ~975 <sub>25</sub> ; 1064 <sub>50</sub>
$\alpha$ -MoO <sub>3</sub> <sup>[160]</sup>	Film aus Nanobändern	1375 <sub>1</sub> ; 853-880 <sub>2-20</sub>
MoO <sub>3</sub> /CNT-Komposit <sup>[172]</sup>	Nanobänder	~1400 <sub>1</sub> ; ~900 <sub>2</sub> ; 298 <sub>8</sub> ; 120 <sub>100</sub>
MoO <sub>3-x</sub> /CNT-Komposit <sup>[172]</sup>	Nanobänder	1037 <sub>1</sub> ; ~700 <sub>2</sub> ; 501 <sub>6</sub> ; 421 <sub>100</sub> ; (CNTs: 270 <sub>100</sub> )
MoO <sub>3-x</sub> <sup>[153]</sup>	Angeordnete Nanofasern	770 <sub>1</sub> ; 635 <sub>2</sub> ; 630 <sub>20</sub>
MoO <sub>3-x</sub> <sup>[13]</sup>	Pulver/Kugelmühle	~1375 <sub>1</sub> ; ~1050 <sub>2</sub> ; ~1000 <sub>5</sub> ; ~900 <sub>15</sub> ; ~675 <sub>35</sub>
MoO <sub>3-x</sub> (Oxidmischung) <sup>[170]</sup>	Nanopartikel	1068 <sub>1</sub> ; 842 <sub>20</sub> ; ~900 <sub>50</sub> ; 976 <sub>90</sub>
MoO <sub>2</sub> <sup>[170]</sup>	Nanopartikel	671 <sub>1</sub> ; 782 <sub>15</sub> ; 326 <sub>50</sub>
MoO <sub>2</sub> <sup>[173]</sup>	Nanopartikel	~650 <sub>1</sub> ; ~375 <sub>2</sub> ; ~350 <sub>10</sub> ; ~175 <sub>30</sub>
MoO <sub>2</sub> <sup>[174]</sup>	Partikel	~500 <sub>1</sub> ; ~315 <sub>2-20</sub>
MoO <sub>2</sub> <sup>[174]</sup>	Monolithe	587 <sub>1</sub> ; ~550 <sub>2</sub> ; ~625 <sub>10</sub> ; 719 <sub>20</sub>
MoO <sub>2</sub> <sup>[162]</sup>	Nanostäbe	775 <sub>1</sub> ; ~550 <sub>2</sub> ; 830 <sub>29</sub>
MoO <sub>2</sub> <sup>[175]</sup>	Nanobänder	1279 <sub>1</sub> ; 880 <sub>2</sub> ; ~700 <sub>10</sub> ; 607 <sub>30</sub>
MoO <sub>2</sub> /Graphen-Komposit <sup>[176]</sup>	Nanopartikel	647,6 <sub>1</sub> ; 529,6 <sub>2</sub> ; 627 <sub>20</sub> ; 1037 <sub>60</sub> Graphen: ~250-300 <sub>1-60</sub>
MoO <sub>2</sub> /Graphenoxid <sup>[173]</sup>	Nanopartikel	1205 <sub>1</sub> ; 926 <sub>2</sub> ; 760 <sub>20</sub> ; 726 <sub>30</sub>
MoO <sub>2</sub> /OMC <sup>[166]</sup>	Partikel	1278 <sub>1</sub> ; 781 <sub>2</sub> ; 680 <sub>10</sub> ; 668 <sub>50</sub> OMC: ~900-400 <sub>2-50</sub>

### I-1.1.5 Optimierungsmöglichkeiten von Elektrodenmaterialien und Elektroden in Li-Ionen-Batterien

Die Leistung einer Li-Ionen-Batterie kann durch negative intrinsische Eigenschaften ihrer Elektrodenmaterialien, wie eine teils immense Volumenexpansion sowie schlechte elektrische und ionische Leitfähigkeiten, limitiert sein. <sup>[3,21,43]</sup> Als eine Möglichkeit zur Verbesserung dieser negativen Eigenschaften der Elektrodenmaterialien wird, wie anhand der Literaturdaten zu erkennen ist (Tabelle I-3 und Tabelle I-4), die Strukturierung der Elektrodenmaterialien im nanoskaligen Bereich gesehen. <sup>[3,21,43,177]</sup> Durch diese Nanostrukturierung verbessert sich unterhalb einer materialspezifischen, kritischen Größe die mechanische Stabilität der Elektrodenmaterialien. Folglich kann sowohl der Zerfall der Nanostrukturen als auch der gesamten Elektrode beschränkt, die Zyklenstabilität der Li-Ionen-Batterien erhöht und Lade- sowie Entladeraten gesteigert werden (Abbildung I-31). <sup>[3,21,43,178]</sup>

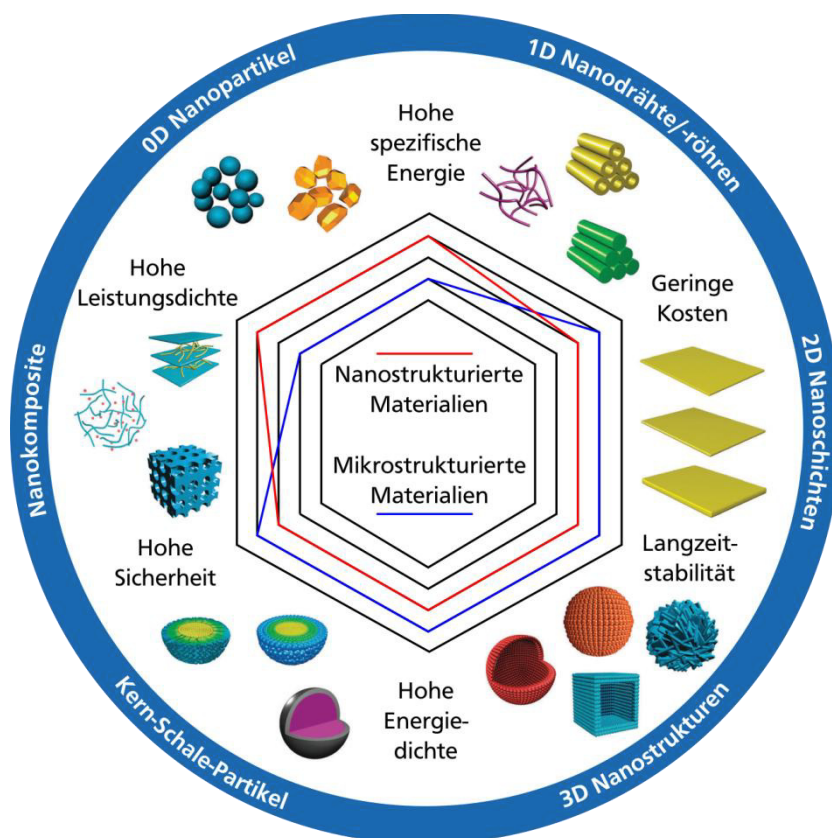


Abbildung I-31: Übersicht einiger Vorteile der Nanostrukturierung im Vergleich zu Strukturen im mikroskaligen Bereich. Die einzelnen Varianten und Morphologien, die sich aus der Nanostrukturierung ergeben können, sind demonstriert. <sup>[21]</sup>

Des Weiteren führt die Verringerung der Dimensionen der Elektrodenmaterialien zu einem größeren Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, durch welches die elektrochemischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche erleichtert oder sogar neue Reaktionsmechanismen, wie im Falle des  $\text{MoO}_2$ , erfolgen können. <sup>[3,13,21,43,162,168,177,179]</sup> Dies basiert darauf, dass zum einen mit vergrößerter Oberfläche der Elektrodenmaterialien auch die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Aktivmaterial steigt. Hierdurch erweitert sich die Grenzfläche, an der die elektrochemischen Prozesse während dem Betrieb der Li-Ionen-Zelle stattfinden, sodass ein effizienterer Transport von Li-Ionen aus dem Elektrolyt zum Aktivmaterial resultieren kann. <sup>[3,21,43]</sup> Zum anderen wird durch die geringeren Dimensionen nicht nur der

Li-Ionen-Transport über diese Grenzfläche verbessert, sondern auch der entscheidende geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zellreaktionen, die Festkörperdiffusion der Li-Ionen, optimiert.<sup>[3,21,43,177,180]</sup> Dies geht aus folgender Gleichung hervor

$$\tau = \frac{L_{Ion}^2}{D} \quad (30)$$

die die zeitliche Abhängigkeit der Li-Ionen-Diffusion  $\tau$  von der Diffusionslänge  $L_{Ion}^2$  und dem material-spezifischen Diffusionskoeffizient der Li-Ionen im Festkörper  $D$  beschreibt. Folglich reduziert sich die Zeit, die die Li-Ionen zur Diffusion innerhalb des Festkörpers benötigen quadratisch mit Verringerung der Diffusionslänge  $L_{Ion}^2$ . Dies resultiert in einer verbesserten Kinetik der elektrochemischen Reaktionen, trägt damit zur Steigerung der Leistung der Li-Ionen-Batterien bei und demonstriert den enormen Effekt der Nanostrukturierung.<sup>[3,21,43]</sup> Des Weiteren können die verringerten Dimensionen der Nanomaterialien zur Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit führen, was jedoch abhängig von der Morphologie der nanoskaligen Materialien im Einzelnen zu betrachten ist. So ist beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit einer Elektrode auf Basis von Nanopartikeln limitiert, da der Elektronentransport aufgrund zahlreicher Korngrenzen sowie Leerstellen zwischen den Partikeln eher zufällig verläuft (Abbildung I-32 a)).<sup>[3,21,180,181]</sup> Dies kann durch die mögliche Volumenexpansion der Nanopartikel und die dadurch resultierende Vergrößerung der Leerstellen sowie Ablösung der Partikel von der Elektrodenoberfläche zusätzlich verstärkt werden.<sup>[3,21,177,179,182]</sup>

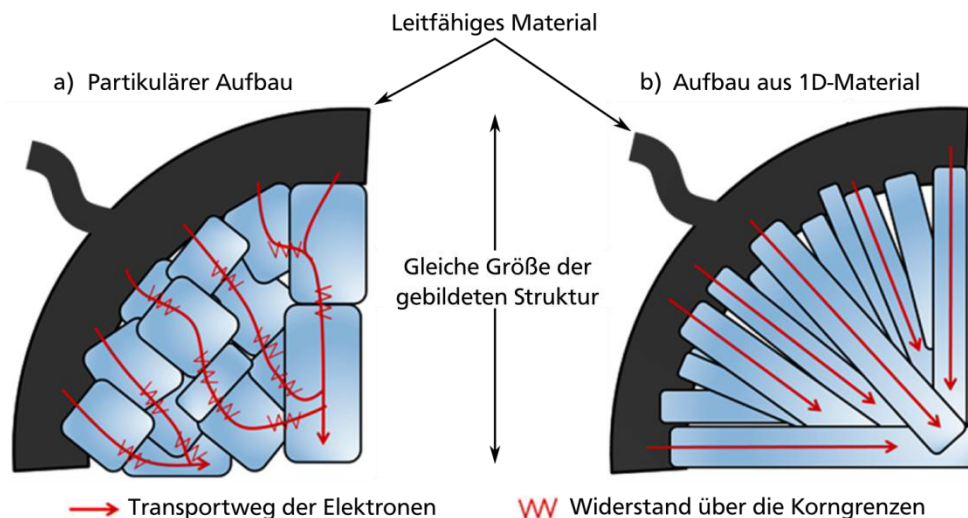


Abbildung I-32: Vergleich der Elektronentransportwege einer Struktur, aufgebaut aus Nanopartikeln (a)) und einem eindimensionalen Material (b)). Während der Transport der Elektronen durch die zufällige Wanderung sowie den Widerstand über die Korngrenzen der einzelnen Nanopartikel limitiert ist, kann der Elektronentransport im eindimensionalen Material gerichtet und schneller erfolgen.<sup>[21,183]</sup>

Folglich werden neben Nanopartikeln als quasi 0D-Material auch andere Morphologien mit eindimensionaler, zweidimensionaler oder dreidimensionaler Struktur zur Optimierung der Leistung von Li-Ionen-Batterien untersucht (Abbildung I-31, Abbildung I-32 b)). Hier sind insbesondere die eindimensionalen Nanomaterialien wie Nanodrähte, Nanoröhren oder Nanofasern zu erwähnen, die über eine ausgezeichnete mechanische Stabilität und einen schnellen, gerichteten Elektronentransport in axialer Richtung verfügen (Abbildung I-32 b)). Ferner weisen sie dank ihres Aspektverhältnisses ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis auf, woraus sich eine große Kontaktfläche zum Elektrolyten und



damit ein effizienter Li-Ionen-Transport über die Oberfläche in das Nanomaterial ergibt. Zudem wird der Li-Ionen-Transport von den kurzen Li-Ionen-Diffusionswegen in radialer Richtung der Struktur unterstützt, sodass eindimensionale Nanomaterialien gegenüber Nanopartikeln insgesamt sowohl eine erhöhte und reversiblere Kapazität als auch eine verbesserte Raten- sowie Zyklenstabilität aufweisen (Abbildung I-32 b), Abbildung I-33).<sup>[3,21,177,181,184]</sup>

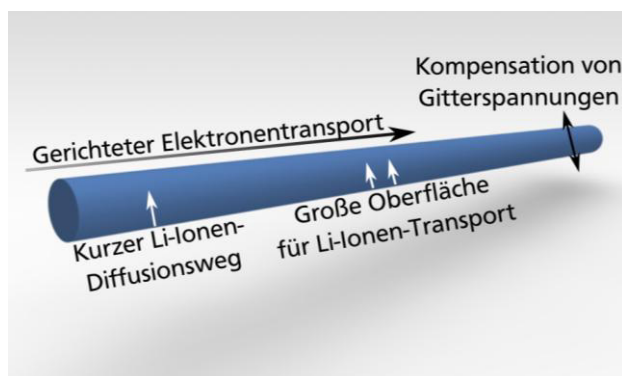


Abbildung I-33: Positive Aspekte einer eindimensionalen Strukturierung.

Außer der Nanostrukturierung zur Leistungssteigerung von Aktivmaterialien für Li-Ionen-Batterien erfolgt auch die Entwicklung von Kompositen, also die Kombination verschiedener Materialien, die auf Basis ihrer individuellen Vorteile eine Kompensation negativer Eigenschaften des Aktivmaterials ermöglichen.<sup>[3,21,43]</sup> Infolgedessen bestehen aktuell erforschte Kompositmaterialien unter anderem aus der Kombination von Aktivmaterialien, wie  $\text{LiCoO}_2$ <sup>[185,186]</sup>,  $\text{WO}_3$ <sup>[113]</sup> sowie  $\text{MoO}_3$ <sup>[19,172]</sup>, mit eher geringer elektrischer Leitfähigkeit und elektrisch leitfähigen Materialien auf Kohlenstoffbasis, beispielsweise Graphen oder Kohlenstoff-Nanoröhren.<sup>[3,21,43,182]</sup> Entsprechend dieser Materialauswahl entsteht durch das Kohlenstoffmaterial ein elektrisch leitfähiges, dreidimensionales Netzwerk zwischen den Aktivmaterialien und dem Stromableiter der Elektrode. Hieraus folgend verbessert sich die Kinetik der Zellreaktionen, sodass die dargestellten Kompositmaterialien über hohe Kapazitäten sowie eine optimierte Raten- und Zyklenstabilität verfügen.<sup>[3,21,43,179]</sup> Ähnliche Resultate werden durch eine andere Form der Kompositmaterialien, der Konstruktion von sogenannten Kern-Schale-Strukturen, erzielt.<sup>[3,21,43,182,187]</sup> Bei dieser Art von Kompositmaterialien wird der Kern, bestehend aus der Hauptkomponente, dem Aktivmaterial, von einer äußeren dünnen Hülle umgeben, die in der Regel die negativen Eigenschaften der Hauptkomponente kompensiert. Dementsprechend werden Kern-Schale-Strukturen oftmals verwendet, um die geringe elektrische Leitfähigkeit der meisten Elektrodenmaterialien, wie  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiFePO}_4$ , auszugleichen. Dies wird üblicherweise durch die Generierung einer elektrisch leitfähigen Schicht, z. B. aus amorphem Kohlenstoff, um die Aktivmaterialien realisiert.<sup>[3,21,43,182,187]</sup> Hierzu können zum einen geeignete Kohlenstoff-Vorläufer, wie Saccharide, Stärke oder Carbonsäuren, *in situ* zur Syntheseroute des Aktivmaterials, beispielsweise einem Hydrothermalprozess, zugegeben werden.<sup>[182,187–189]</sup> Zum anderen kann die Darstellung des Kern-Schale-Konstrukts auch in einem zweiten Syntheseschritt erfolgen, indem das dargestellte Aktivmaterial nachträglich mit einem der Kohlenstoff-Vorläufer kombiniert und das modifizierte Aktivmaterial karbonisiert wird.<sup>[182,187,190,191]</sup> In Abbildung I-34 ist die Wirkung dieser elektrisch leitenden Kohlenstoffhülle um Nanopartikel herum gegenüber der konventionellen Elektrodenpräparation auf Basis eines leitfähigen Additivs zu erkennen.

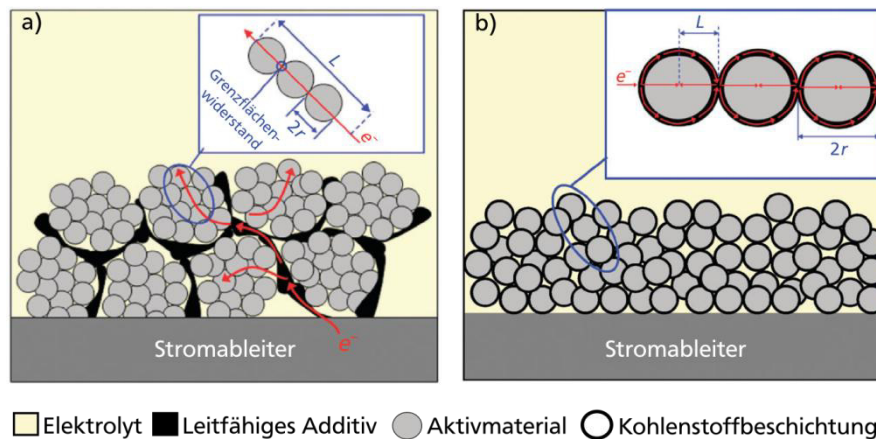


Abbildung I-34: Schema zur Wirkungsweise einer elektrisch leitfähigen Hülle um ein wenig leitfähiges partikuläres Aktivmaterial.<sup>[182,192]</sup> Bei der konventionellen Präparation einer Elektrode auf Basis von Nanopartikeln, Binder und elektrisch leitfähigem Additiv müssen die Elektronen über den mehrfachen Radius eines Partikels im Aktivmaterial wandern (a)). Der hierdurch vergrößerte elektrische Widerstand wird durch die Verwendung der Kern-Schale-Struktur aufgehoben. Bei dieser Struktur ist der Elektronentransport um jeden einzelnen Partikel gewährleistet, sodass eine erhöhte Effizienz des Elektronentransports resultiert (b)).

Demnach ist der Einsatz eines leitfähigen Additivs bei der Verwendung von Nanopartikeln, die aufgrund ihrer hohen Oberfläche zur Agglomeration neigen, häufig nicht ausreichend, um jeden Nanopartikel elektrisch zu kontaktieren (Abbildung I-34 a)). Somit muss der Elektronentransport über die Partikel selbst erfolgen, was durch die bereits beschriebenen Leerstellen und Korngrenzen zwischen den Nanopartikeln zur Limitierung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Demgegenüber kann der Elektronentransportweg  $L_{e-}$  über die Nanopartikel durch eine elektrisch leitende Kohlenstoffhülle signifikant reduziert werden, sodass sich der Widerstand der Leitung verringert und letzten Endes die Optimierung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit nach sich zieht (Abbildung I-34 b)).<sup>[3,21,182,187,192]</sup> Des Weiteren können Kern-Schale-Strukturen unter anderem zur Verbesserung der Volumenexpansion, zu einer verminderten Agglomeration und zum Schutz des Aktivmaterials im Inneren der Struktur vor Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten führen.<sup>[21,182,187]</sup>

Ferner kann durch eine dreidimensionale Elektrodengeometrie gegenüber den konventionellen zweidimensionalen Elektroden, basierend auf der Beschichtung der Stromableiter mit dem Aktivmaterial und Additiven, eine nochmals deutlich größere Aktivmaterial/Elektrolyt-Grenzfläche, höhere flächenbezogene sowie spezifische Kapazität und spezifische Energie erzielt werden.<sup>[23–26]</sup> Dies geht aus dem Aufbau der 3D-Elektrode hervor, bei dem Nanostrukturen, beispielsweise eindimensionale Metalloxide, selbst auf gering dimensionierter Grundfläche des Stromableiters vertikal platziert, kontaktiert oder wachsen gelassen werden können.<sup>[3,23,24,26,177]</sup> Folglich kann die flächenbezogene Kapazität einer Elektrode durch die Verwendung der dritten Dimension bei gleichbleibender Elektrodengrundfläche im Vergleich zu 2D-Elektroden um bis zu 1900 % erhöht werden.<sup>[23]</sup> Dementsprechend bieten insbesondere eindimensional strukturierte Nanomaterialien mit ihren intrinsischen Vorteilen ideale Voraussetzungen zum Aufbau dreidimensionaler Elektroden (Abbildung I-35, vgl. Abbildung I-2).<sup>[23,24,26]</sup>

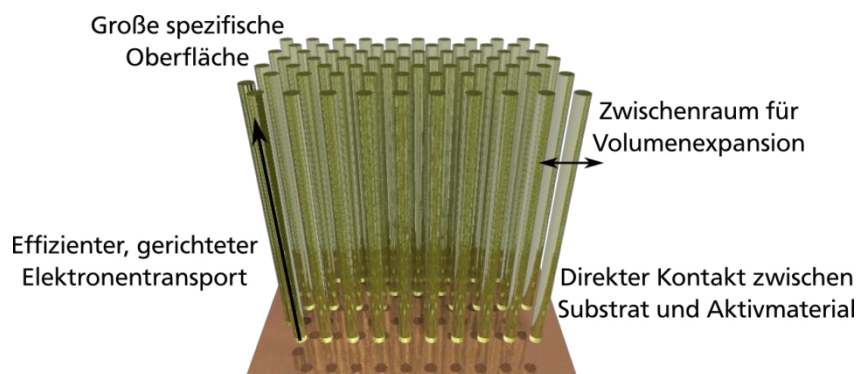


Abbildung I-35: Schematische Darstellung einer dreidimensionalen Elektrode und der Vorteile, die aus ihrem Aufbau hervorgehen.

Unter diesen Vorteilen ist die hohe Oberfläche, die aus dem vertikalen Aufbau der 1D-Strukturen resultiert und die Kontaktfläche zum Elektrolyten maximiert. Hierdurch werden gleichzeitig die Voraussetzungen für einen hohen Transport von Li-Ionen über die Oberfläche des eindimensionalen Materials geschaffen, der durch die geringen radialen Diffusionswege der Li-Ionen und die kurze Festkörperdiffusion unterstützt wird (vgl. Abbildung I-33). Parallel hierzu können die Elektronen aufgrund der direkten Kontaktierung der 1D-Nanostruktur mit dem Stromableiter sowie der axial gerichteten Elektronenleitung effizient im Material wandern und die Kinetik der Zellreaktionen erhöhen. Neben der daraus resultierenden, verbesserten Ratenstabilität der 3D-Elektrode können durch die Regulierung der Abstände der einzelnen Nanostrukturen, die geringen Auswirkungen der Volumenexpansion für eindimensionale Materialien weiter reduziert werden. Dies basiert darauf, dass sich die Nanostrukturen in den freien Zwischenraum ohne gegenseitige Beeinflussung ausdehnen können und den Elektrodenaufbau mechanisch weniger strapazieren oder zerstören. Daher ist für 3D-Elektroden eine hohe Zyklenstabilität zu erwarten.<sup>[3,26]</sup> Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorteil der 3D-Elektroden ist die Möglichkeit der Elektrodenpräparation ohne die Verwendung eines Binders und leitfähigen Additivs. Dementsprechend lässt sich durch den Einsatz einer 3D-Elektrode gegenüber konventionellen 2D-Elektroden, zu deren Erzeugung meist ein Massenverhältnis von Aktivmaterial zu leitfähigem Additiv und Binder von etwa 8:1:1 verwendet wird, sowohl die Masse als auch das Volumen elektrochemisch inaktiver Materialien reduzieren.<sup>[3,26]</sup> Die hieraus folgende Gewichtsverringerung der Li-Ionen-Batterien kann einerseits die Erhöhung der spezifischen Kapazität, Leistung und Energie zur Folge haben und andererseits die Produktionskosten mindern.<sup>[3,26]</sup> Somit kann die Entwicklung dreidimensionaler Elektroden, beruhend auf eindimensionalen Metalloxiden, insgesamt zu erhöhten Kapazitäten, Energien, aber auch Raten- sowie Zyklenstabilität auf minimaler Elektrodenfläche führen und damit ein enormes Potenzial für die kommende Generation an Li-Ionen-Batterien aufweisen.<sup>[3,26]</sup>

### I-1.1.6 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden Prinzipien zweier häufig verwendeter Methoden zur Charakterisierung von Li-Ionen-Batterien beschrieben werden. Hierzu zählt sowohl die Cyclovoltammetrie als auch die galvanostatische Zyklisierung (Chronopotentiometrie), die beide in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden.

Im Falle der Charakterisierung elektrochemischer Prozesse in Batterien dient die Cyclovoltammetrie zur Ermittlung der elektrochemischen Aktivität und Stabilität einzusetzender Aktivmaterialien sowie zur Bestimmung des Spannungsbereichs ihrer Redoxprozesse und deren Reversibilität.<sup>[20,40]</sup> Um die Redoxprozesse oder Mechanismen innerhalb einer elektrochemischen Zelle, wie einer Batteriezelle, zu charakterisieren, wird, beginnend bei einem Anfangspotential  $E_i$ , die Spannung der Zelle erhöht (Abbildung I-36). Dies erfolgt in Abhängigkeit der voranschreitenden Zeit  $t$  mit einem linear variierenden Potential, das als Vorschubgeschwindigkeit  $v$  bezeichnet wird. Die Vorschubgeschwindigkeit, definiert als  $v = dE/dt$ , besitzt die Einheit V/s und sollte zur Erfassung sowie Analyse elektrochemischer Prozesse in Batteriezellen möglichst gering sein ( $< 1$  mV/s, Abbildung I-36 a)).<sup>[1,39,193,194]</sup> Ist durch die lineare Erhöhung der Spannung die zuvor festgelegte Spannungsgrenze, das sogenannte Umkehrpotential  $E_{\lambda 1}$ , erreicht, wird die Richtung der Vorschubgeschwindigkeit umgekehrt. Dies führt zur Reduzierung der Spannung mit einer Vorschubgeschwindigkeit  $v < 0$ , bis sich das nächste definierte Potential  $E_{\lambda 2}$  einstellt (Abbildung I-36 a)). Zur Beendigung dieses ersten Zyklus erfolgt erneut die Umkehr der Vorschubgeschwindigkeit  $v > 0$ , bis zum Anfangspotential  $E_i$ , woran sich sofern gewünscht ein weiterer Zyklus anschließen kann (Abbildung I-36 a), farbige Abschnitte der Kurve).<sup>[193,194]</sup> Für den Fall einer Li-Ionen-Batterie könnte das Anfangspotential  $E_i$  beispielsweise der Leerlaufspannung  $U$  entsprechen, wohingegen die Umkehrpotentiale die Spannungsgrenzen von Ladung und Entladung, die Lade- bzw. Entladeschlussspannung, repräsentieren würden.

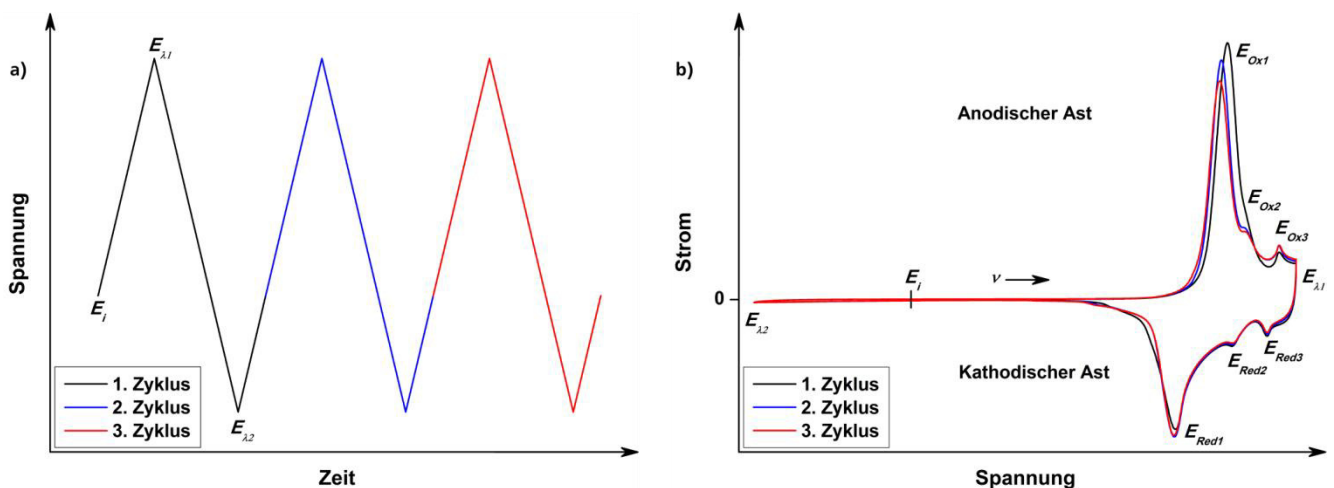


Abbildung I-36: Verlauf einer typischen Spannungs-Zeit-Kurve (a)) und Strom-Spannungs-Kurve, einem sogenannten Cyclovoltammogramm (b)), resultierend aus der Untersuchung von LiCoO<sub>2</sub> mittels Cyclovoltammetrie. Zur Analyse wurde eine Halbzelle mit Lithium als Referenz- und Gegenelektrode verwendet. Die Bezeichnung der Signale für Oxidations- und Reduktionsprozesse im Cyclovoltammogramm entspricht der Zugehörigkeit zum jeweiligen Redoxpaar (b)).

Parallel zur Änderung der Zellspannung mit der gewählten Vorschubgeschwindigkeit innerhalb des Spannungsbereichs von  $E_{\lambda 1}$  und  $E_{\lambda 2}$  wird bei der Cyclovoltammetrie der fließende Strom registriert. Hierdurch ist es möglich den Strom gegen die Spannung aufzutragen, sodass sich ein Cyclovoltammogramm ergibt, das mehrere Stromspitzen aufweisen kann (Abbildung I-36 b),  $E_{Ox1}$  bis  $E_{Red1}$ ). Ursächlich

für diese Stromspitzen bzw. Signale im anodischen und kathodischen Ast des Cyclovoltammogramms sind die Redoxreaktionen, die mit der zeitlichen Änderung der Spannung einhergehen. Des Weiteren wird die Form des Cyclovoltammogramms durch die elektrochemische Reversibilität der Redoxreaktionen beeinflusst, die sich abhängig von den Geschwindigkeiten des Ladungstransfers von und zur Elektrode sowie des Massentransports innerhalb des Elektrolyten, klassifizieren lässt.<sup>[40,193,194]</sup> Im Folgenden soll zuerst auf die prinzipiellen Prozesse des Ladungstransfers und Massentransports für konventionell aufgebaute elektrochemische Zellen eingegangen werden, bevor die Vorgänge in Halbzellen zur Charakterisierung von Li-Ionen-Batterien beschrieben und vereinfacht mit dem zuvor dargestellten Cyclovoltammogramm korreliert werden (Abbildung I-36 b)).

Bei einer cyclovoltametrischen Untersuchung auf Basis einer konventionellen elektrochemischen Zelle wird davon ausgegangen, dass sich sowohl die oxidierte und reduzierte Spezies einer Redoxreaktion frei im Elektrolyt befinden und die Redoxreaktion in unmittelbarer Nähe zur Elektrode, einem metallischen Stromableiter, erfolgt (Abbildung I-37).

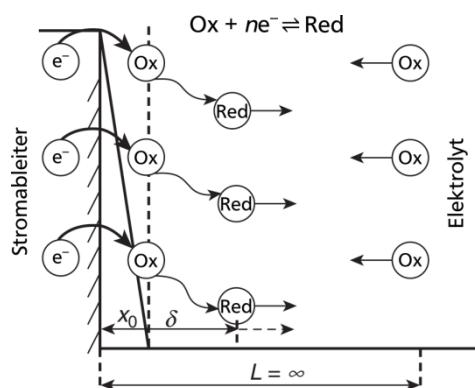


Abbildung I-37: Schematische Darstellung der Reduktion an einem Stromableiter (Elektrode) auf Basis des Aufbaus einer konventionellen elektrochemischen Zelle und eines Gleichgewichts  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ . Die Spezies Ox und Red stellen die oxidierte Spezies und das reduzierte Produkt dar.  $x_0$  und  $\delta$  repräsentieren den geringsten Abstand solvatisierter Ionen zum Stromableiter bzw. die sich ausbildende Diffusionsschicht.<sup>[40]</sup>

Erreicht das an den Stromableiter angelegte Potential eine entsprechende Höhe, resultiert die Verschiebung des zuvor herrschenden Gleichgewichts der reaktiven Spezies Ox und Red, sodass beispielsweise die Reduktion der oxidierten Spezies Ox beginnen kann (Abbildung I-37). Dies basiert auf der Übertragung von Elektronen auf die Spezies Ox an der Grenzfläche von Stromableiter und Elektrolyt in einem Abstand  $x_0$ , der der geringsten Distanz solvatisierter Ionen (äußere Helmholtzschicht) zum Stromableiter entspricht.<sup>[40,195]</sup> Das entstandene reduzierte Produkt Red diffundiert nun aufgrund des entstehenden Konzentrationsgradienten von der Grenzfläche Stromableiter/Elektrolyt in den ruhenden Elektrolyten. Im Gegensatz dazu diffundieren stetig oxidierte Spezies Ox in Richtung Stromableiter, um der Konzentrationsverringerung der Spezies Ox nahe des Stromableiters entgegenzuwirken, die aus der Reaktion zum Produkt Red resultiert. Letztlich führt die Diffusion der Spezies Ox und Red in die jeweiligen Richtungen zur Ausbildung einer Diffusionsschicht  $\delta$ .<sup>[194,195]</sup> Da für die beschriebene Reaktion ein elektrochemisch reversibler Prozess angenommen wird, verläuft der Ladungstransport deutlich schneller als der Massentransport. Folglich stellt die Diffusion der Spezies Ox und Red den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar, was als Diffusionskontrolle bezeichnet wird und zur direkten Umsetzung der Spezies Ox am Stromableiter führt.<sup>[40,193,194]</sup> Mit weiterer Änderung des Potentials durch die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  reagieren immer mehr oxidierte Spezies Ox zum Produkt Red, was den Konzentrationsgradient zwischen Stromableiter und Elektrolyt erhöht. Zeitgleich



dehnt sich die Diffusionsschicht  $\delta$  durch den steigenden Verbrauch der Spezies Ox im ruhenden Elektrolyten weiter aus, sodass sich die Diffusionsrate reduziert und die Konzentration der Spezies Ox in der Nähe des Stromableiters minimal wird.<sup>[40,193,194]</sup> Ferner ist bei diesem Modell zu beachten, dass die Ausdehnung der Diffusionsschicht  $\delta$  immer klein gegenüber der Dimension der elektrochemischen Zelle  $L$  ist.<sup>[40]</sup> Für Li-Ionen-Batteriezellen gelten jedoch die folgenden Besonderheiten, da es sich bei den Elektroden einer Li-Ionen-Batterie einerseits um ein Multikomponentensystem handelt, das unter anderem aus Stromableiter, Aktivmaterial, Binder und leitfähigem Additiv besteht. Andererseits ist neben dem Ladungstransfer vom Stromableiter auf das Aktivmaterial und die Diffusion der Li-Ionen innerhalb des Elektrolyten auch die deutlich langsamere Diffusion im Festkörper, beispielsweise bei Interkalationsverbindung wie  $\text{LiCoO}_2$ , zu betrachten (Abbildung I-38).

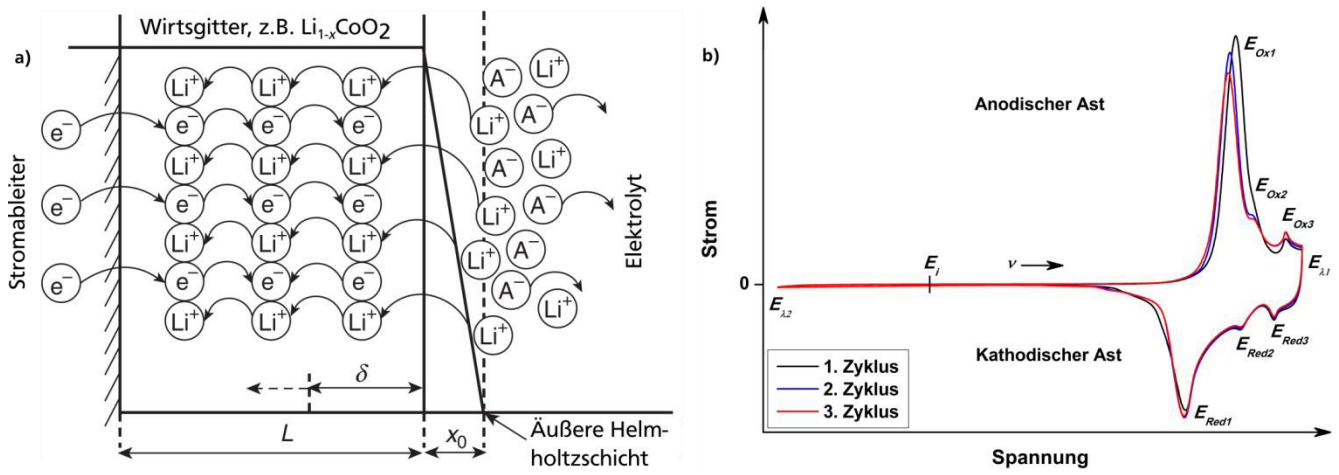
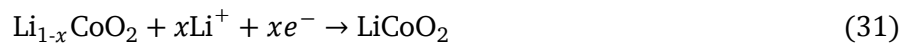


Abbildung I-38: Vereinfachtes Modell zum Reduktionsprozess an einer Elektrode einer Li-Ionen-Batteriezelle auf Basis einer Interkalationsverbindung wie  $\text{LiCoO}_2$  (a). Die zur Oxidation und Reduktion benötigten Spezies sind nicht frei beweglich. Der Reduktionsprozess ist durch den Massentransport innerhalb des Festkörpers limitiert. b) zeigt zur besseren Übersicht das Cyclovoltammogramm von  $\text{LiCoO}_2$ , sodass der Prozess in a) den Signalen im kathodischen Ast des Cyclovoltammogramms, insbesondere  $E_{Red1}$ , zugeordnet werden kann.<sup>[40,57,193]</sup>

Im Folgenden soll auf reversible Prozesse eingegangen werden, die aus dem Anlegen von Potentialen entsprechender Höhe an eine Elektrode mit dem Aktivmaterial  $\text{LiCoO}_2$  resultieren können (Abbildung I-38 a)). Diese Prozesse infolge der jeweiligen Potentiale sind als Signale bzw. Stromspitzen sowohl im kathodischen als auch anodischen Ast des Cyclovoltammogramms zu registrieren (Abbildung I-38 b)).<sup>[57]</sup> So erfolgt beispielsweise, beginnend beim Umkehrpotential  $E_{i1}$  mit einer Vorschubgeschwindigkeit  $v < 0$ , die Reduktion des oxidierten  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  durch die Interkalation von Li-Ionen und Aufnahme von Elektronen nach Reaktionsgleichung 31:



Aufgrund mehrfacher Phasenumwandlungen, die mit der Interkalation von Li-Ionen in das  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter einhergehen, soll zur vereinfachten Erklärung der Form des Cyclovoltammogramms, das Reduktionssignal  $E_{Red1}$ , das der Reduktion von  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 0,25$ ) entspricht, verwendet werden.<sup>[40,58,63]</sup> Ausgehend vom Reduktionssignal  $E_{Red2}$ , wird durch die Verringerung der Spannung mit einer Vorschubgeschwindigkeit  $v < 0$  das nötige Potential für die Reduktion des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 0,25$ ) erreicht, sodass ein Anstieg des Stromflusses zu registrieren ist. Dieser ergibt sich aus der Übertragung von Elektronen aus dem Stromableiter auf das  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 0,25$ ) sowie der

Interkalation von Li-Ionen in das  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter (Abbildung I-38 a)). Zeitgleich findet aufgrund des sich ändernden Konzentrationsgradienten und des angelegten Potentials die Diffusion weiterer Li-Ionen von der äußeren Helmholtzschicht über die Distanz  $x_0$  zur Oberfläche des Aktivmaterials statt. Zudem dehnt sich die bereits gebildete Diffusionsschicht  $\delta$ , deren Entstehung auf dem geschwindigkeitsbestimmenden Prozess der Diffusion von Li-Ionen im  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  beruht, innerhalb des Wirtsgitters  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  aus (Abbildung I-38 a)).<sup>[40,57,193,194]</sup> Mit weiter sinkender Spannung erhöht sich der Strom, der nur noch vom Massentransport und damit der Diffusion der Li-Ionen innerhalb des Wirtsgitters abhängig ist, in negativer Richtung. Durch voranschreitende Konzentrationsänderungen und die Ausdehnung der Diffusionsschicht  $\delta$  nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit der Li-Ionen innerhalb des Wirtsgitters ab, sodass sich der Anstieg des Stroms in negativer Richtung verringert. Wird die Konzentration der zu reduzierenden Spezies  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  nahezu minimal, resultiert ein Minimum des Stroms, das anhand des Signals  $E_{\text{Red1}}$  zu erkennen ist (Abbildung I-38 b)).<sup>[40,193,194]</sup> Unabhängig von einer weiteren Verringerung der Spannung steigt der Strom aufgrund der immer größer werdenden Diffusionsschicht und des sinkenden Konzentrationsgradienten im weiteren Verlauf des Cyclovoltammogramms an.<sup>[40,193,194]</sup> Ist das  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  vollständig reduziert und der Strom auf 0 V gestiegen, sollte sich die Diffusionsschicht  $\delta$  über den gesamten Bereich des Aktivmaterials  $\text{LiCoO}_2$  ausgebreitet haben. Die Spannung wird nun mit der gewählten Vorschubgeschwindigkeit weiter reduziert bis das Umkehrpotential  $E_{\text{2}}$  erreicht ist und die Oxidation des  $\text{LiCoO}_2$  durch die Erhöhung der Spannung mit einer Vorschubgeschwindigkeit  $v > 0$  stattfindet. Die zugehörigen Oxidationssignale sind im anodischen Ast des Cyclovoltammogramms anhand der maximalen Ströme ersichtlich und können auf die Umkehrung der Reduktionsprozesse, also die Deinterkalation von Li-Ionen aus dem  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter zurückgeführt werden.<sup>[57,58,193,194]</sup> Letztlich können die Oxidations- und Reduktionssignale einander zugeordnet werden, sodass sich Redoxpaare, wie beispielsweise  $E_{\text{Ox1}}/E_{\text{Red1}}$  ergeben.<sup>[57,193,194]</sup>

Im Gegensatz zur Cyclovoltammetrie wird bei der galvanostatischen Zyklisierung (Chronopotentiometrie) kein linear variierendes Potential an die Elektrode einer Batteriezelle angelegt, sondern ein konstanter Strom  $I$ . Die zeitabhängige Änderung der Spannung, die durch das Anlegen des Stroms erfolgt, wird aufgezeichnet und kann im Anschluss zur Bestimmung von Batteriekenngößen, wie der Kapazität oder der Zyklenstabilität, verwendet werden (Abbildung I-39).<sup>[39,196]</sup>

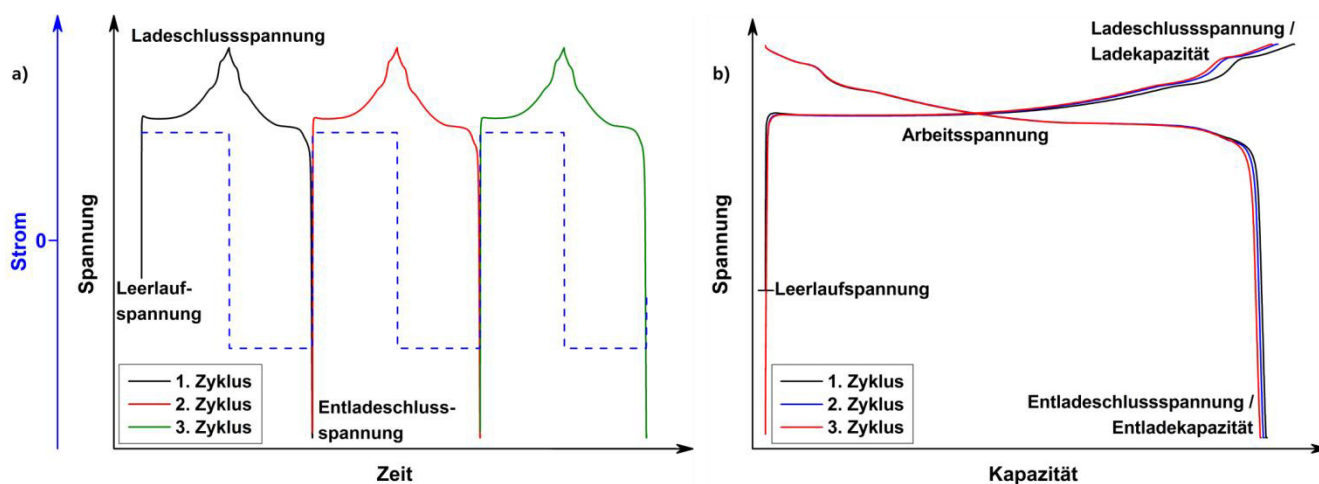


Abbildung I-39: Zeitabhängiger Verlauf der Spannung bei angelegtem konstantem Strom (blaue Linie) bei einer galvanostatischen Zyklisierung (a)). b) zeigt die aus a) erhaltene Auftragung einer Lade-Entladekurve durch die Auftragung der Spannung gegen die Kapazität. Sowohl a) als auch b) basieren auf der Charakterisierung einer Halbzelle aus  $\text{LiCoO}_2$  und Lithium.

Wird an eine elektrochemische Zelle, die sich im Gleichgewicht befindet und die Leerlaufspannung  $U$  aufweist, ein konstanter anodischer Strom  $I$  angelegt, ist ein sofortiger Anstieg der Spannung zu beobachten. Dieser Effekt resultiert aus dem Ohmschen Anteil der Überspannung („ $IR$  drop“), der in Abschnitt I-1.1.1 beschrieben ist, und an den sich die stetige Erhöhung der Spannung auf Basis der Konzentrationsüberspannung anschließt (Abbildung I-39 a)). Die Konzentrationsüberspannung ist mit der zunehmenden Reaktion, wie der Oxidation oder Reduktion, der reaktiven Spezies an den Elektroden der Zelle und der damit einhergehenden Konzentrationsänderung der jeweiligen Spezies zu erklären. Sobald die Diffusion der reagierenden Spezies innerhalb der Zelle zu den Elektroden nicht mehr ausreicht um den angelegten Strom zu kompensieren, erhöht sich die Spannung der Zelle, wodurch neue Reaktionen stattfinden können.<sup>[39,196]</sup> Exemplarisch soll dieser Prozess vereinfacht an der Oxidation des  $\text{LiCoO}_2$ , also der Deinterkalation von Li-Ionen aus dem  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter in einer Batteriezelle nach folgender Gleichung geschildert werden:



Ausgehend von der Leerlaufspannung der Batteriezelle wird ein anodischer Strom ( $I > 0$ ) an die Arbeitselektrode, die unter anderem aus dem Aktivmaterial  $\text{LiCoO}_2$  besteht, angelegt. Hieraus resultierend erhöht sich die Spannung der Batteriezelle und die Oxidation des  $\text{LiCoO}_2$ , bei der sowohl Elektronen auf den Stromableiter übertragen als auch Li-Ionen freigesetzt werden, beginnt (Abbildung I-39 a)). Dementsprechend verringert sich die Konzentration an  $\text{LiCoO}_2$ , wohingegen die Konzentration an  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  und  $\text{Li}^+$  an der Elektrode zunimmt. Infolge des Konzentrationsgradienten und zur Gewährleistung der Ladungsneutralität diffundieren die Li-Ionen aus dem Festkörper über den Elektrolyten in Richtung Gegenelektrode, wobei die Zellspannung relativ konstant bleibt (vgl. Abbildung I-38, Plateaus Abbildung I-39 a)).<sup>[39,63,196]</sup> Mit voranschreitender Zeit bildet sich immer mehr  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ , der Konzentrationsgradient nimmt aufgrund der Diffusionskontrolle zu und die Kompensation des angelegten Stroms durch die Oxidation des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  wird schwieriger. Ist eine entsprechende Menge an Li-Ionen aus dem  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Wirtsgitter deinterkaliert ( $x > 0,25$ ), kann der Strom nicht mehr kompensiert werden, sodass sich eine sofortige Steigerung der Spannung bis zur Änderung des Reaktionsprozesses ergibt (weiteres Plateau, Abbildung I-39 a)).<sup>[39,63,196]</sup> Nach diesem Schema findet die weitere Oxidation des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  statt, bis die Ladeschlussspannung, bei der in etwa  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  vorliegt, erreicht ist. Durch das Anlegen eines kathodischen Stroms ( $I < 0$ ) kann die Reduktion des  $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$  nach analogem Mechanismus erfolgen, bis die Zellspannung der Entladeschlussspannung entspricht und der erste Zyklus abgeschlossen ist.<sup>[39,196]</sup> Mit den aus der Zyklisierung erhaltenen Daten kann, basierend auf Gleichung 12, durch das Produkt aus der Zeit  $t$  und dem geflossenen Strom  $I$ , die Kapazität  $Q$  der Batteriezelle ermittelt werden. Wird die Spannung der Batteriezelle gegen die Kapazität aufgetragen, resultieren Lade-Entladekurven, die zum einen den kapazitätsbestimmenden Schritt der Ladung bzw. Entladung zeigen (Abbildung I-39 b)). Zum anderen sind die Lade-Entladekurven sowohl mit den Plateaus der Spannungs-Zeitkurve als auch den Signalen des entsprechenden Cyclovoltammogramms korrelierbar und unterstützen damit die Bestimmung der elektrochemischen Prozesse (Abbildung I-39 b)).<sup>[1,39,196]</sup> Des Weiteren lässt sich über den Verlauf der Kapazität mit voranschreitender Zyklenzahl, die Zyklenstabilität der Batteriezelle einschätzen und die Arbeitsspannung der Zelle entnehmen. Ferner können Hinweise auf mögliche Reaktionsmechanismen basierend auf dem Spannungsprofil der Lade- oder Entladekurven erhalten werden, was schematisch anhand von drei Entladekurven in Abbildung I-40 dargestellt ist. So ist beispielsweise für die Entladekurve a festzustellen, dass sich ihre Span-



nung über den Verlauf der Reaktion kaum ändert, was mit dem Übergang und der Koexistenz verschiedener Phasen des Aktivmaterials zu begründen ist.<sup>[1,40]</sup> Demgegenüber weisen zwei Plateaus und der Sprung des Spannungsprofils in Entladekurve b auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen innerhalb der elektrochemischen Prozesse hin. Letztlich repräsentiert Entladekurve c die kontinuierliche Umsetzung der reaktiven Spezies sowie die Änderung des Innenwiderstands der Batteriezelle während der Entladung.<sup>[1,40]</sup>

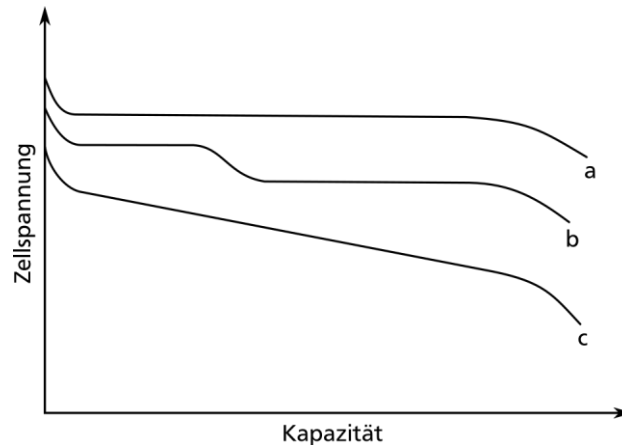


Abbildung I-40: Darstellung verschiedener Entladekurven, deren Verlauf auf unterschiedliche elektrochemische Reaktionen zurückzuführen ist.<sup>[1]</sup>

Die elektrochemische Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Aktivmaterialien erfolgte durch den Einsatz von Batteriezellen auf Basis des Swagelok®-Typs (Abbildung I-41). Hierzu werden Swagelok®-Verschraubungen, bestehend aus einem Perfluoralkoxy-Polymer modifiziert und mit Edelstahlkontakten versehen (Abbildung I-41 a)). In diese Swagelok®-Zellen werden die Elektroden mit den Aktivmaterialien sowie der Separator eingesetzt (Abbildung I-41 b)). Im Anschluss werden die präparierten Swagelok®-Zellen mit Elektrolyt befüllt und verschraubt, sodass sie letztlich über die Edelstahlkontakte mit dem Potentiostat verbunden werden und die Charakterisierung der Li-Ionen-Zelle mit den gewählten Parametern stattfinden kann.

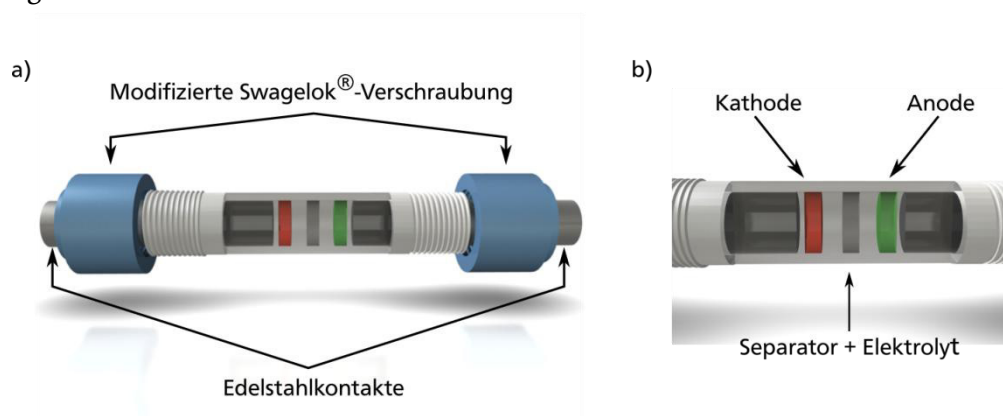


Abbildung I-41: Schematische Darstellung der Swagelok®-Zellen, die zur elektrochemischen Charakterisierung der Aktivmaterialien verwendet wurden. a) zeigt den vollständigen Aufbau der Zelle, die durch die Modifizierung einer Swagelok®-Verschraubung entstand. Die Vergrößerung des Inneren, die die Anordnung von Kathode, Separator und Anode veranschaulicht, ist in b) zu sehen.

## I-1.2 Methoden zur Darstellung nanoskaliger Elektrodenmaterialien

Entsprechend des positiven Effekts nanoskaliger Elektrodenmaterialien zur Leistungssteigerung von Li-Ionen-Batterien, sind Methoden zur Darstellung dieser Materialien von großer Relevanz. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die in dieser Arbeit verwendeten Syntheserouten eingegangen.

### I-1.2.1 Sol-Gel-Verfahren

Eine häufig verwendete, in flüssiger Phase erfolgende und auf chemisch homogenen Vorläufern basierende Methode zur Erzeugung von Nanomaterialien unterschiedlichster Morphologie ist das Sol-Gel-Verfahren.<sup>[55,197–200]</sup> Als Sol werden kolloidale amorphe bis kristalline Partikel oder Nanopartikel in einer Lösung verstanden, die unter anderem durch geeignete Oberflächenladungen oder Additive stabilisiert werden. Diese Stabilisierung der (Nano-)Partikel ist erforderlich, um eine unkontrollierte Aggregation und Präzipitation der kolloidalen Partikel aufgrund von Van-der-Waals-Kräften sowie dem energetischen Vorteil einer minimalen Oberfläche zu verhindern. Jedoch kann die gezielte Destabilisierung des Sols, beispielsweise durch eine Änderung des pH-Wertes oder der schnellen Verdampfung des Lösungsmittels, die Bildung eines Gels initiieren. Hierbei nähern sich die (Nano-)Partikel des Sols einander an und bilden oftmals unter Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kovalente Bindungen aus, sodass aus dem molekularen Vorläufer kettenförmige Makromoleküle, wie Polyanionen, resultieren. Diese können bei weiterer Gelierung zu einem dreidimensionalen, kontinuierlichen, festen Netzwerk führen, das als Gel bezeichnet wird und dessen Poren meist mit Flüssigkeit gefüllt sind. Die Initiierung der Gelierung und Bildung von Polyanionen auf Basis molekularer Vorläufer kann unter anderem anhand von Metallat-Ionen, wie den Wolframaten, nachvollzogen werden. So können die tetraedrischen Wolframat-Ionen  $[\text{WO}_4]^{2-}$  (Oxyanionen) in wässrigem Medium unter Verringerung des pH-Wertes durch Kondensationsreaktionen zu höher aggregierten Isopolywolframat anionen, wie  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ , reagieren und schließlich die Bildung von Wolfram(VI)-oxid Dihydrat nach sich ziehen (Abbildung I-42).<sup>[103,201,202]</sup>

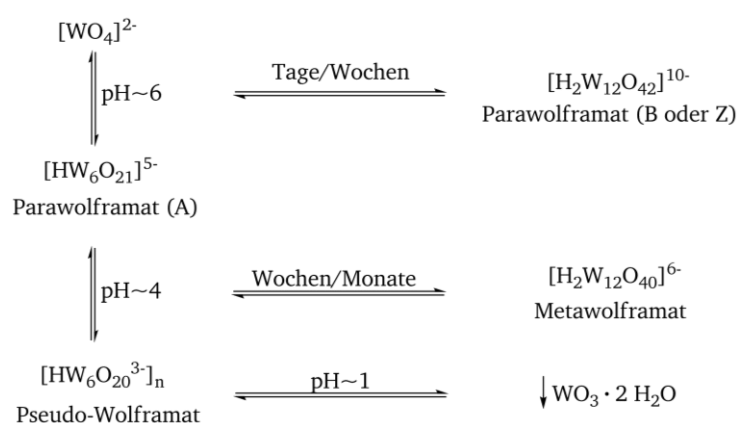


Abbildung I-42: Vereinfachtes Reaktionsschema zur Bildung der Isopolywolframate in Abhängigkeit des pH-Wertes ausgehend von  $[\text{WO}_4]^{2-}$ .<sup>[201]</sup>

Im ersten Schritt dieser Reaktion erfolgt die Protonierung des Oxyanions  $[\text{WO}_4]^{2-}$  durch die Zugabe einer Säure, sodass Hydroxy-Spezies entstehen. Da die Koordination von Wassermolekülen am Metallzentrum ausbleibt, findet die Kondensation der Hydroxy-Gruppen unter Wasserabspaltung sowie der

Bildung von Sauerstoffbrücken statt, was als Oxolation bezeichnet wird und zu W-O-W-Bindungen führt.<sup>[197,201]</sup> In Abhängigkeit der Metallkonzentration, dem Alter und pH-Wert der Lösung resultiert die weitere Kondensationsreaktion in der Entstehung von Isopolywolframaten mit unterschiedlichem Kondensationsgrad und Anordnung der WO<sub>6</sub>-Oktaeder.<sup>[103]</sup> Entscheidend für die Anordnung der Oktaeder ist sowohl die elektrostatische Abstoßung der Wolfram-Zentren untereinander als auch eine möglichst minimale Gesamtanionenladung, durch welche die Kantenverknüpfung der WO<sub>6</sub>-Oktaeder gegenüber der Eckenverknüpfung bevorzugt wird.<sup>[201]</sup> Jedoch nähern sich die Wolfram-Zentren der WO<sub>6</sub>-Oktaeder durch die Kantenverknüpfung einander an, sodass sich eine erhöhte elektrostatische Abstoßung zwischen den Wolfram-Zentren ergibt. Infolgedessen wird die elektrostatische Abstoßung zwischen den Wolfram-Zentren für höhere Kondensationsgrade so stark, dass keine Kanten-, sondern eine Eckenverknüpfung energetisch begünstigt ist. Dies führt, verglichen mit niedrig aggregierten Isopolywolfram-Spezies, bei Isopolywolframaten höheren Kondensationsgrads zu einem größeren Anteil eckenverknüpfter WO<sub>6</sub>-Oktaeder, was anhand des Parawolframats B [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup> ersichtlich wird (Abbildung I-43).<sup>[201,202]</sup>

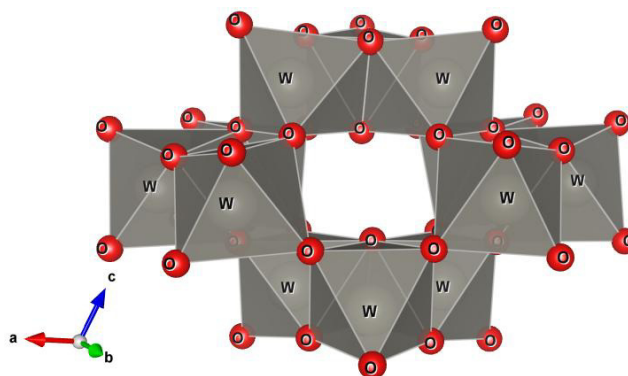


Abbildung I-43: Polyedermmodell des Isopolywolframatanions [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>]<sup>10-</sup>.<sup>[203]</sup> Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome der Isopolywolframatanionen nicht dargestellt.

Nach dieser Bildung oligomerer, dreidimensionaler Strukturen am Anfang des Sol-Gel-Prozesses kann ihr weiteres Wachstum durch Kondensation oder Aggregation erfolgen. Dieses ermöglicht wiederum abhängig von den gewählten experimentellen Bedingungen, wie pH-Wert und Temperatur, die Formation eines kontinuierlichen, dreidimensionalen Netzwerks, dem Gel.<sup>[197,202,204,205]</sup> An diesem Gelpunkt sind jedoch die chemischen Reaktionen innerhalb des Systems noch nicht beendet. Beispielsweise können Moleküle in den flüssigkeitsgefüllten Poren des Gels weiter an das feste Netzwerk kondensieren oder aber strukturelle Umordnungen des Gelkörpers stattfinden. Diese Mechanismen nach dem Übergang von Sol zu Gel führen mit voranschreitender Dauer zu einer Versteifung des Gels und werden als Alterung bezeichnet.<sup>[197,200]</sup> An die Alterung schließt sich wiederum die Trocknung des Gels an, die je nach Trocknungsmethode in der Bildung von Xerogelen oder Aerogelen resultieren kann. Wird das Gel mit seinen flüssigkeitsgefüllten Poren durch eine Erhöhung der Temperatur auf konventionelle Weise getrocknet, verdampft die Flüssigkeit in den Poren. Aus diesem Grund bildet sich eine Grenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase aus, die die Flüssigkeit aus dem Inneren des Gelkörpers an dessen Oberfläche fließen lässt. Die hieraus folgende Änderung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und entstehende Kapillarkräfte ziehen die Schrumpfung des Gels nach sich, sodass sich Hydroxyl-Gruppen an der inneren Oberfläche einander nähern und kondensieren. Durch diese Reaktion werden weitere M-O-M-Bindungen gebildet, die die Steifigkeit des Gels erhöhen und die Verformung des Gelnetzwerks

erschweren bis das Schrumpfen und Verformen des Gels endet. Mit voranschreitender Trocknung zieht sich die Porenflüssigkeit wieder in das Innere des Gelkörpers zurück und die auf die Porenwände wirkenden Kapillarkräfte steigen. Die auf diesen Kapillarkräften basierende Erhöhung der Spannung innerhalb des Gels führt zum Zusammenbruch des Netzwerks und zur Erzeugung eines pulverigen Materials, dem Xerogel.<sup>[197,200]</sup> Erfolgt demgegenüber die Trocknung des Gels beispielsweise in einem überkritischen Medium, das die Poren des Gels vollständig füllt, ist die Entstehung einer Grenzfläche von Flüssigkeit und Gas innerhalb der Poren zu vermeiden. Als Konsequenz resultieren keine Kapillarkräfte, die Spannungen auf den Gelkörper ausüben, sodass das Gelnetzwerk erhalten bleibt und sich ein Aerogel ergibt.<sup>[200]</sup> Nach beendeter Trocknung des Gels findet die Kalzinierung oder das Sintern des Xero- oder Aerogels statt, um restliche Hydroxyl-Gruppen und mögliche Additive zu entfernen oder die Kristallisation des Gels zu keramischen Materialien zu vervollständigen (Abbildung I-44).<sup>[55,197,202,206]</sup>

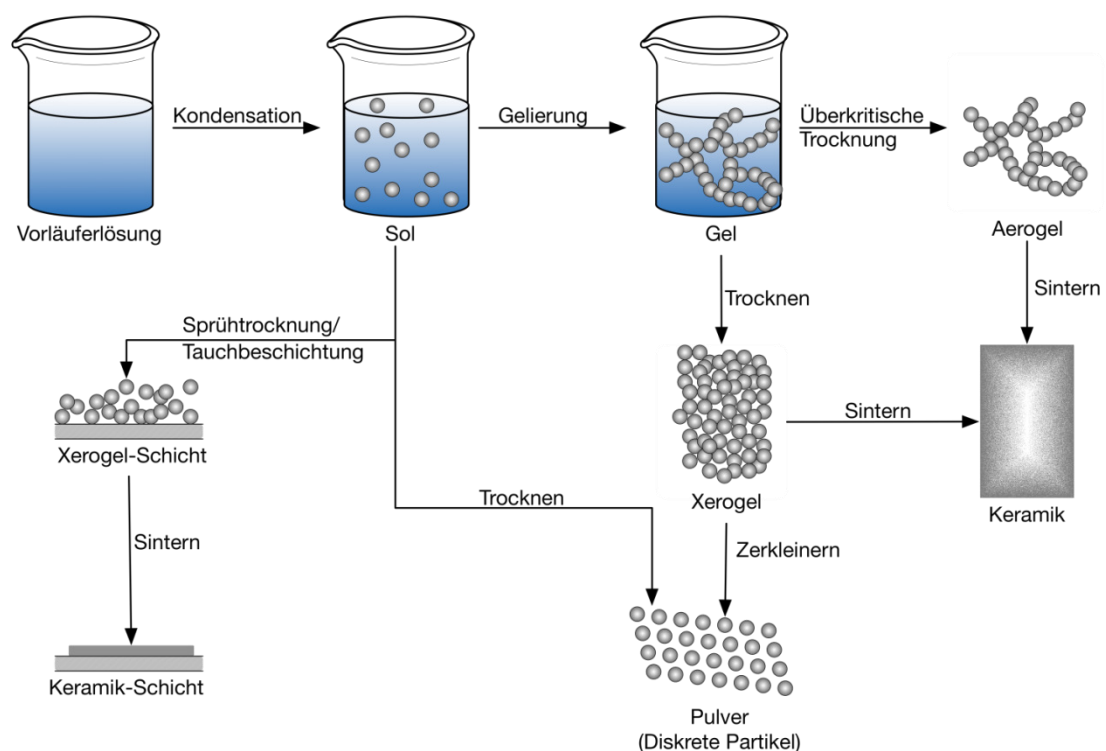


Abbildung I-44: Zusammenfassung der einzelnen Prozessschritte des Sol-Gel-Verfahrens. Durch die anfängliche Kondensation der Vorläufer-Lösung resultiert das Sol, aus welchem bei weiterer Reaktion ein dreidimensionales, festes Netzwerk, das Gel, entsteht. Je nach Trocknungsmethode können aus dem Sol oder dem Gel verschiedenste Materialien, wie Keramiken, Pulver oder Schichten erhalten werden.<sup>[207]</sup>

### I-1.2.2 Templatverfahren zur Steuerung der Morphologie von Nanostrukturen

Neben dem Sol-Gel-Prozess ist das Templatverfahren als geeignete und etablierte Methode zur Darstellung von Materialien mit großer spezifischer Oberfläche sowie hoher Porosität für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien zu nennen. Das Templatverfahren ermöglicht unter Verwendung eines Templats, das als eine Art „Schablone“ dient, die Erzeugung mikro- bis makroporöser Materialien mit großer spezifischer Oberfläche in verschiedenen Morphologien und Größenordnungen. So sind je nach eingesetztem Templat Strukturen, wie Hohlkugeln, Drähte, Röhren oder dreidimensionale Netzwerke im Größenbereich von Nano- bis Mikrometern zu realisieren, die bis zu einer exakten Replik des Templats reichen können („*Nanocasting*“).<sup>[208]</sup>

Des Weiteren ist beim Begriff des Templats, abhängig von seiner Funktion im Prozess und in Anlehnung an die biologischen Begriffe des Endo- und Exoskeletts, zwischen Endo- und Exotemplaten (*endo- und exotemplating*) zu differenzieren.<sup>[208]</sup> Demnach ist ein Endotemplat als eine Art inneres Gerüst anzusehen, um das die Bildung des darzustellenden Materials erfolgt und das während des Festkörperwachstums eingeschlossen wird (Abbildung I-45). Die anschließende Entfernung des Endotemplats führt im Idealfall zu Hohlräumen mit der Form des zuvor integrierten Templats und folglich zur Entstehung eines Porensystems im Festkörper. Um die Bildung eines derartigen Porensystems innerhalb des Festkörpers zu gewährleisten, ist ein vollständiger Einschluss des Endotemplats durch den Vorläufer des Festkörpers während seines Wachstums essentiell. Infolgedessen bedarf es geeigneter Grenzflächeneffekte zwischen dem Endotemplat und dem Vorläufer, beispielsweise auf Basis von Polaritäten, sodass die Gefahr einer Phasenseparation von Templat und Vorläufer zu minimieren ist. Diese Grenzflächeneffekte gewinnen insbesondere bei der Verwendung von Endotemplaten kleinerer Größenordnungen an Bedeutung, da in Korrelation zur Verringerung der Größe der Template, die Grenzfläche zwischen Vorläufer und Templat wächst. Demgegenüber stellen sowohl ein geringer Dichteunterschied von Templat und Vorläufer als auch die Benetzbarkeit des Templats durch den Vorläufer ausreichende Bedingungen für ein erfolgreiches Endotemplatverfahren im mikroskaligen Bereich dar.<sup>[208]</sup> Als Beispiele für Endotemplatprozesse sollen an dieser Stelle die Synthese von Zeolithmaterialien und die geordnete Herstellung mesoporöser Strukturen, durch den Einsatz von Tensiden genannt werden.<sup>[208]</sup>

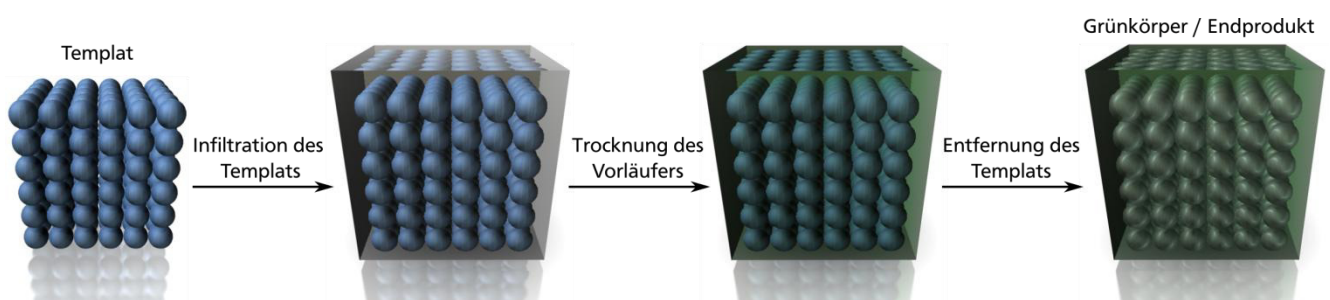


Abbildung I-45: Schematischer Ablauf des Endotemplatverfahrens. Das Endotemplatverfahren erfolgt durch die Infiltration des Templats, die Trocknung des Vorläufers und die Entfernung des Templats. Nach der Templatentfernung sind abhängig vom Prozess entweder Grünkörper oder das Endprodukt zu erhalten.

Im Gegensatz zum Endotemplatverfahren, bei welchem das Templat während des Templatprozesses vom Vorläufer eingeschlossen wird, dient das Exotemplat als starres äußeres Gerüst. Dieses äußere Gerüst, das über eine entsprechende Hohlraumstruktur und Porensystem verfügt, wird unter Erhaltung seiner Struktur mit dem Vorläufermaterial infiltriert oder befüllt, sodass der Vorläufer vom Templat umgeben ist. Abhängig davon, ob das Exotemplat über eine isolierte Hohlraumstruktur oder dreidi-



mensional verknüpfte Hohlräume verfügt, werden nach der Entfernung des Exotemplats unterschiedliche Produkte erhalten. So resultieren aus einem Exotemplat ohne vernetztes Porensystem und mit isolierten Hohlräumen in der Regel kleine Partikel, die eine zu den Templatporen korrelierende große Oberfläche besitzen. Die Porosität dieser Partikel ist jedoch nicht auf die Partikel selbst, sondern auf ihre Anordnung im Festkörper zurückzuführen, weshalb von einem textuellen Charakter der Porosität zu sprechen ist.<sup>[208]</sup> Wird hingegen ein Exotemplat mit dreidimensionalem Porensystem und einer kontinuierlichen festen Phase eingesetzt, ist nach der Entfernung des Exotemplats ein poröser Festkörper zu erwarten, der die Replik des Porensystem bzw. das Negativ des Templats darstellt.<sup>[208]</sup>

Einsatz findet der Exotemplatprozess beispielsweise zur Darstellung kleiner oxidischer Partikel mit großer Oberfläche, wobei Aktivkohle als Templat verwendet wird.<sup>[208]</sup> Ebenso kann das Exotemplatverfahren zur Erzeugung ein- oder dreidimensionaler Strukturen dienen, wozu Exotemplate mit entsprechendem Porensystem auf Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder kohlenstoffhaltigen Polymeren genutzt werden.<sup>[208–211]</sup> So erfolgt zum Beispiel die Darstellung von eindimensionalen Strukturen durch die Verwendung poröser Aluminiumoxidmembranen, deren eindimensionale Kanalstruktur, unter anderem mit einem Vorläufer für Metalloxide oder Kohlenstoff infiltriert werden kann (ähnlich zu Abbildung I-46).<sup>[209,210]</sup> Die Infiltration des Templats ist bei diesem Prozess durch verschiedenste Methoden, wie der wiederholten Imprägnierung oder Filtration, umzusetzen. Durch die anschließende Trocknung des infiltrierten Exotemplats wird in der Regel die strukturelle Änderung des Vorläufers, beispielsweise durch Kondensationsreaktionen, initiiert, ohne einen Einfluss auf die Porenstruktur des Templats auszuüben.<sup>[198,200,208,209,212]</sup> Im Folgenden ist die Entfernung des Exotemplats abhängig von dessen Zusammensetzung mittels Säuren, Basen, organischen Lösungsmitteln, Kalzinierung oder Plasmaätzung zu realisieren, sodass eindimensionale Strukturen gewonnen werden können (Abbildung I-46). Hierbei ist zu beachten, dass je nach verwendetem Prozess zur Entfernung des Templats Variationen bei der Anordnung der eindimensionalen Strukturen auftreten können. Infolgedessen resultieren aus der Entfernung kohlenstoffhaltiger Template mit Lösungsmitteln ungeordnete eindimensionale Strukturen, wohingegen durch den in dieser Arbeit verwendeten Plasmaätzprozess die Anordnung des Vorläufermaterials nach der Entfernung des Templats erhalten bleibt (Abbildung I-46).<sup>[209]</sup>

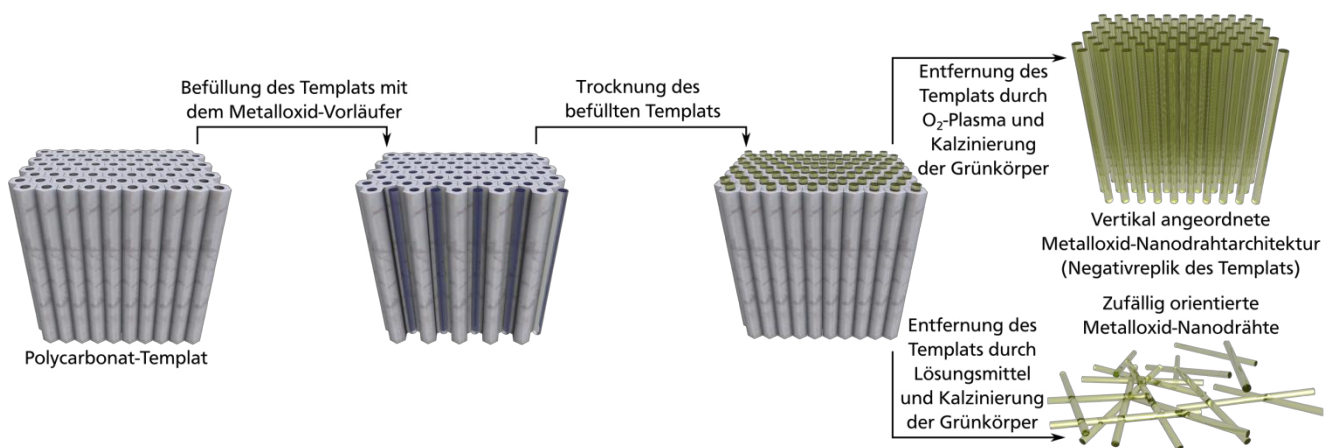


Abbildung I-46: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Exotemplatverfahrens. Nach der Befüllung des Polycarbonat-Templats mit dem Metalloxid-Vorläufer erfolgt die Trocknung des befüllten Templats. Hieran schließt sich die Entfernung des Templats mittels Sauerstoffplasma an, wodurch angeordnete Grünkörper erhalten werden. Nach deren Kalzinierung können Metalloxid-Nanodrähte in Form der Negativreplik des Templats gewonnen werden.

---

## I-2 Ergebnisse und Diskussion

---

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Herstellung und (elektrochemischen) Charakterisierung vertikal angeordneter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen sowie dreidimensionaler Elektrodensysteme beschrieben und diskutiert.

### I-2.1 Charakterisierung der Template zur Darstellung vertikal angeordneter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen

Zur Darstellung von vertikal angeordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen wurde ein Exotemplatverfahren verwendet, bei dem einzelne Polycarbonat-Membranen (Whatman® Cyclopore™) als Template dienten. Diese Template, die mit den entsprechenden Vorläufern befüllt wurden, sollen über eine Porengröße von durchschnittlich 100 nm und eine Stärke zwischen 7 und 20  $\mu\text{m}$  verfügen (vgl. Abschnitte I-2.2 und I-2.7.1).<sup>[213]</sup>

Anhand der REM-Aufnahmen des Polycarbonat-Templats (PC-Templat) ist eine statistische Verteilung der Templatporen mit einem Durchmesser von 70-120 nm zu erkennen (Abbildung I-47).

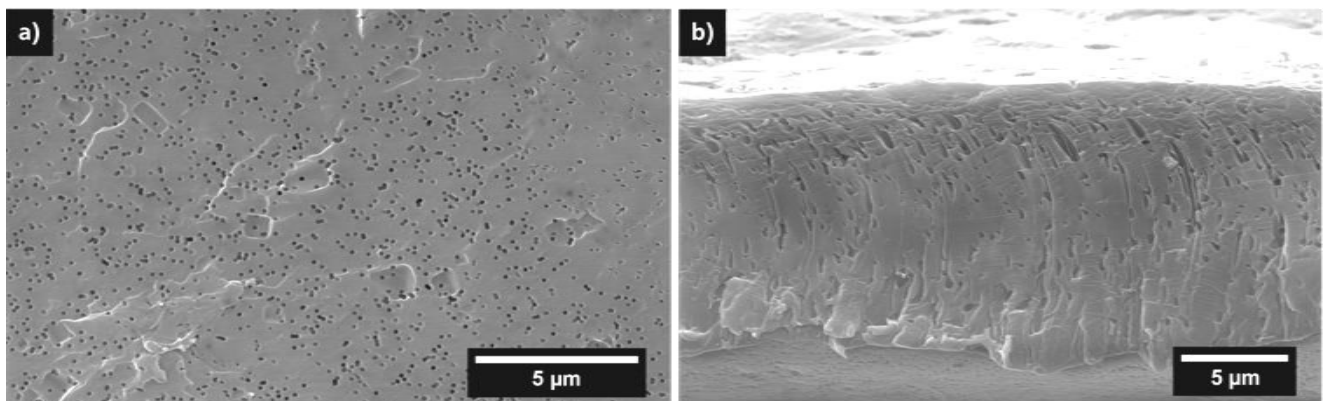


Abbildung I-47: REM-Aufnahmen des Polycarbonat-Templats. a) zeigt die Aufsicht auf die Oberfläche des Templats, wohingegen b) dessen Querschnitt demonstriert.

Ferner verlaufen die Porenkanäle gerade, jedoch nicht parallel und unter verschiedenen Winkeln bezüglich der Templatoberfläche durch das Templat (Abbildung I-47 (b)). Dieser Porenverlauf und die inhomogene Verteilung der Templatporen sind auf die Porenerzeugung durch den Beschuss mit Schwerionen zurückzuführen.<sup>[214]</sup> Die Schwerionen werden mit Hilfe eines Linearbeschleunigers auf hohe Energien beschleunigt und auf Polycarbonat-Folien gestrahlt. Bei der Bestrahlung wird die Folie mit zufälliger Verteilung und unter verschiedenen Winkeln von den Schwerionen getroffen. Nach dem Ätzen der entstandenen Ionenspuren, beispielsweise durch Natriumhydroxid, resultiert das Templat mit entsprechender Porenstruktur.<sup>[214]</sup>

Die Untersuchung der PC-Template auf Basis der Quecksilber-Porosimetrie ergab einen Porendurchmesser von 111 nm, der nahezu mit den REM-Ergebnissen übereinstimmt. Darüberhinaus konnte mittels Hg-Porosimetrie die Oberfläche der PC-Template auf 10,1  $\text{m}^2/\text{g}$  bestimmt werden, was Hinweise auf die Oberfläche der Metalloxid-Nanodrähte, die durch die Befüllung der Template dargestellt werden sollten, geben kann.



Des Weiteren wurden die PC-Templates auf ihre Stabilität im Sauerstoffplasma und ihre thermische Beständigkeit hin analysiert, um Möglichkeiten zur Templatentfernung nach ihrer Infiltration zu eruieren. Nach einer 30 minütigen Behandlung mit Sauerstoffplasma waren keine Rückstände des PC-Templats nachzuweisen, sodass die vollständige Ätzung des PC-Templats erfolgte.

Durch Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (TG-MS) ist zu erkennen, dass die Zersetzung des PC-Templats unter Luft ab einer Temperatur von etwa 330 °C beginnt und das Templat bis auf ungefähr 40 Massenprozent bei 450 °C verbrennt (Abbildung I-48). Hierbei basiert der Massenverlust überwiegend auf der Freisetzung von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO und geringeren Mengen Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) sowie C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, also der Dehydratisierung und Decarboxylierung des Polycarbonats. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur zersetzen sich die übrigen Phenoleinheiten des Polycarbonats zu H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> sowie CO, bis das PC-Templat bei einer Temperatur von 600 °C nahezu vollständig abgebaut ist.<sup>[215–217]</sup>

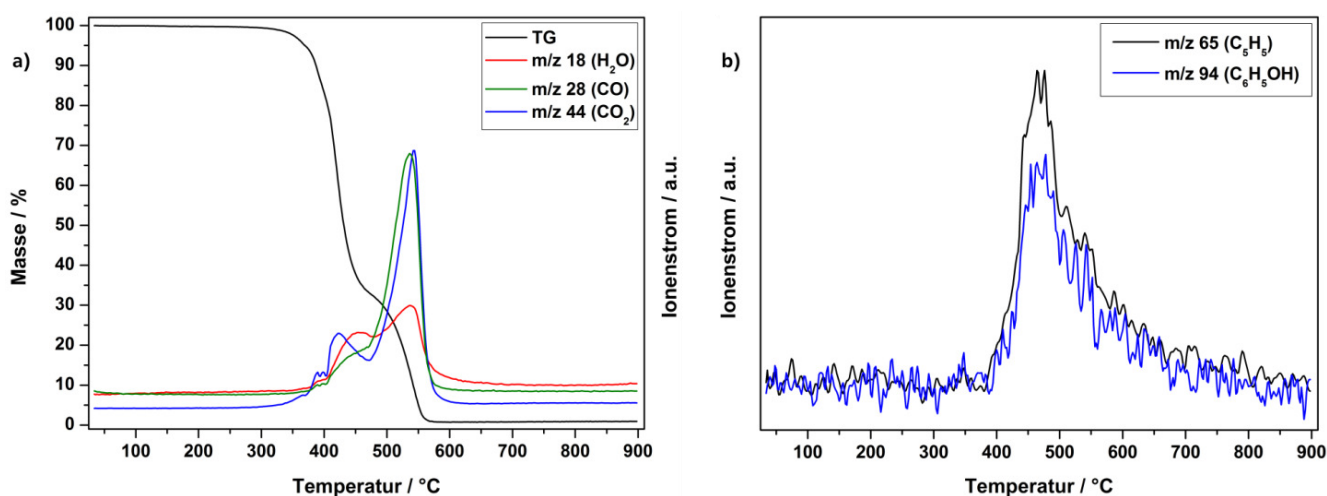


Abbildung I-48: TG-MS der Polycarbonat-Templates unter Luft bei einer Heizrate von 10 °C/min. Bei der Zersetzung des PC-Templats sind sowohl H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> sowie CO als Hauptprodukte (a)) als auch geringere Mengen an Phenol und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> zu registrieren (b)).

## I-2.2 Darstellung und Charakterisierung der Wolframtrioxid-Nanodrahtarchitekturen

Zur Befüllung der PC-Templates wurden jeweils zwei Milliliter wässriger Ammoniumparawolframat-Lösungen mit Konzentrationen im Bereich von 0,25 bis 2 Gewichtsprozent verwendet (vgl. Abschnitt E-3 und E-4). Auf Konzentrationen höher als zwei Gewichtsprozent wurde aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit des Ammoniumparawolframats von 15 g pro Liter Wasser verzichtet, da ansonsten die Sättigung der Vorläufer-Lösungen resultiert.<sup>[218,219]</sup> Nach dem Befüllen der PC-Templates mit den entsprechend konzentrierten Vorläufer-Lösungen, wurde das befüllte Templat, basierend auf der Zersetzungstemperatur des PC-Templats und der in der Literatur bekannten Umwandlung von Ammoniumparawolframat zu WO<sub>3</sub>, bei 550 °C für eine Dauer von zehn Stunden unter Luft kalziniert.<sup>[119,136]</sup> Hieraus ergab sich etwa ein Milligramm eines pulvrigen, gelben Produkts, dessen Farbe übereinstimmend mit den verwendeten Kalzinierungsbedingungen auf die Bildung von Wolframtrioxid hinweist.<sup>[95,119,136,202]</sup> Die maximale Ausbeute, die durch das verwendete Exotemplatverfahren theoretisch erhalten werden kann, beträgt ca. 3,4 mg WO<sub>3</sub> pro PC-Templat, wohingegen minimal 0,2 µg WO<sub>3</sub> resultieren sollten. Die Diskrepanz zwischen maximaler und minimaler Ausbeute ist durch die unterschiedliche Porendichte der PC-Templates von 6 · 10<sup>8</sup> bis 10<sup>5</sup> Poren/cm<sup>2</sup> zu erklären.<sup>[213]</sup>

Durch die Untersuchung des erhaltenen  $\text{WO}_3$  mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist zu erkennen, dass durch die direkte Kalzinierung der befüllten PC-Template partikuläres Material entsteht (Abbildung I-49). Die  $\text{WO}_3$ -Partikel weisen meist eine sphärische Morphologie mit einer Größe von etwa einem Mikrometer auf, die dem zehnfachen Porendurchmesser des Templates entspricht und auf Sinterprozesse hindeutet. Dementsprechend waren mittels thermischer Entfernung der PC-Template keine Anzeichen einer Nanodrahtbildung festzustellen, sodass diese Methode zur Templatentfernung im Folgenden vernachlässigt wurde.

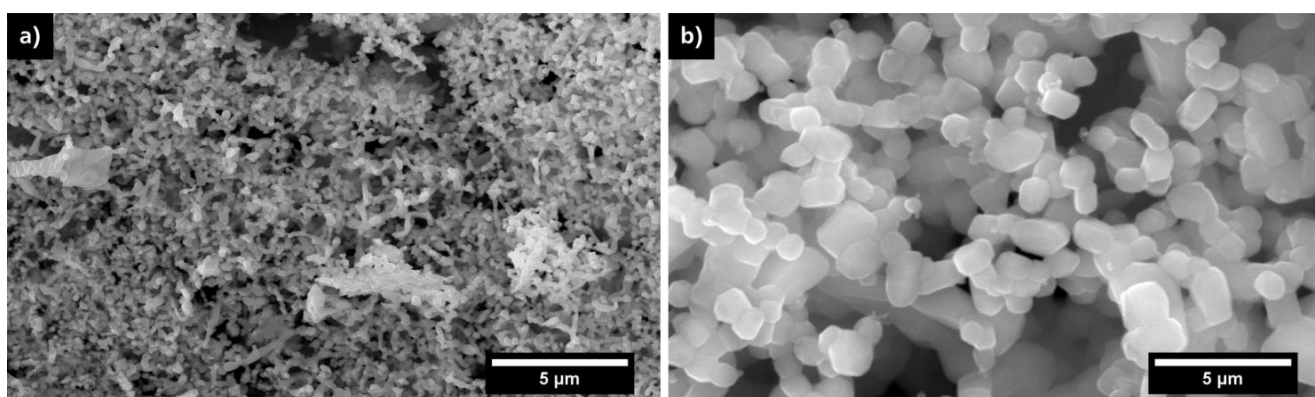


Abbildung I-49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Partikel, die aus der direkten Kalzinierung befüllter PC-Template hervorgingen (a), b)). b) zeigt die überwiegend sphärischen  $\text{WO}_3$ -Partikel bei höherer Vergrößerung.

Neben der direkten Kalzinierung der mit Ammoniumparawolframat befüllten Template wurde die Entfernung des PC-Templates mit Sauerstoffplasma und die daran anschließende Kalzinierung der resultierenden Grünkörper bei einer Temperatur von 550 °C für eine Dauer von zehn Stunden unter Luft untersucht. Auch bei dieser schrittweisen Darstellung wurde ungefähr ein Milligramm  $\text{WO}_3$  pro PC-Templat erhalten.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen des  $\text{WO}_3$ , erhalten aus dem Plasmaätzprozess, zeigen die Bildung nahezu parallel angeordneter, zusammenhängender, eindimensionaler Strukturen (Abbildung I-50). Die makroskopische Ausdehnung dieser  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, die ausschließlich aus den vertikal angeordneten, zusammenhängenden Nanodrähten bestehen, kann bis zu 3 mm betragen (Abbildung I-50 a)-c)). Die einzelnen angeordneten Nanodrähte, die aus der Verwendung von Ammoniumparawolframat-Lösungen mit Konzentrationen von einem Gewichtsprozent und höher hervorgingen, besitzen einen Durchmesser von 90 bis 100 nm, der mit der Varianz des Templateporendurchmessers übereinstimmt (Abbildung I-50 c)-e),  $\sim 100$  nm).<sup>[213]</sup> Analog zum Durchmesser der Nanodrähte befindet sich auch ihre Länge von 10 bis 14 Mikrometern im Bereich der PC-Template mit einer Stärke von 7-20  $\mu\text{m}$  (Abbildung I-50 c)).<sup>[213]</sup> Des Weiteren sind auf einer Fläche von ca. einem Quadratmikrometer etwa zehn Nanodrähte zu finden, sodass die synthetisierten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen eine Negativreplik des verwendeten PC-Templates darstellen (Abbildung I-50 d), e)).

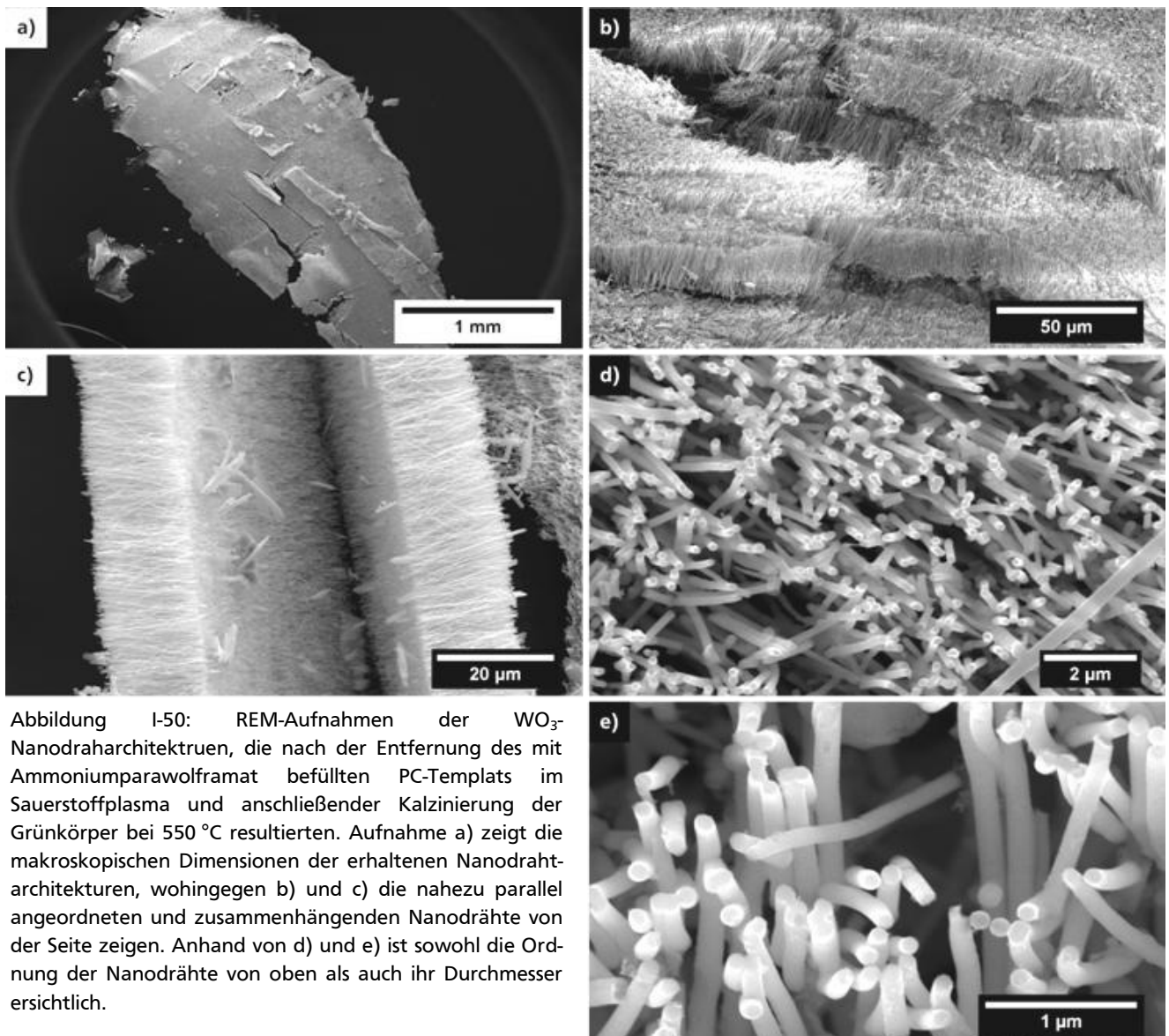


Abbildung I-50: REM-Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, die nach der Entfernung des mit Ammoniumparawolframat befüllten PC-Templats im Sauerstoffplasma und anschließender Kalzinierung der Grünkörper bei  $550^\circ\text{C}$  resultierten. Aufnahme a) zeigt die makroskopischen Dimensionen der erhaltenen Nanodrahtarchitekturen, wohingegen b) und c) die nahezu parallel angeordneten und zusammenhängenden Nanodrähte von der Seite zeigen. Anhand von d) und e) ist sowohl die Ordnung der Nanodrähte von oben als auch ihr Durchmesser ersichtlich.

Die Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, die mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erhalten wurden, zeigen analog zu den REM-Aufnahmen die Stabilität des dargestellten Materials und verdeutlichen den Zusammenhalt der Nanodrähte (Abbildung I-51 a)). Zudem sind die Netzebenen der kompakten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zu erkennen, die vollständig durch den Nanodraht verlaufen und Moiré-Muster ausbilden (Abbildung I-51 c)). Somit ist von Nanodrähten hoher Kristallinität auszugehen, die im analysierten Bereich als einkristallin zu beschreiben ist, was durch das Bild der Elektronenbeugung (*selected area electron diffraction*, SAED, Abbildung I-51 b)) belegt wird. Untersuchungen zur Charakterisierung der ungefähr zwei Nanometer dünnen amorphen Hülle der Nanodrähte erfolgten durch die Linienanalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS, *energy dispersive X-ray spectroscopy*, Abbildung I-51 c)); Abbildung I-52).

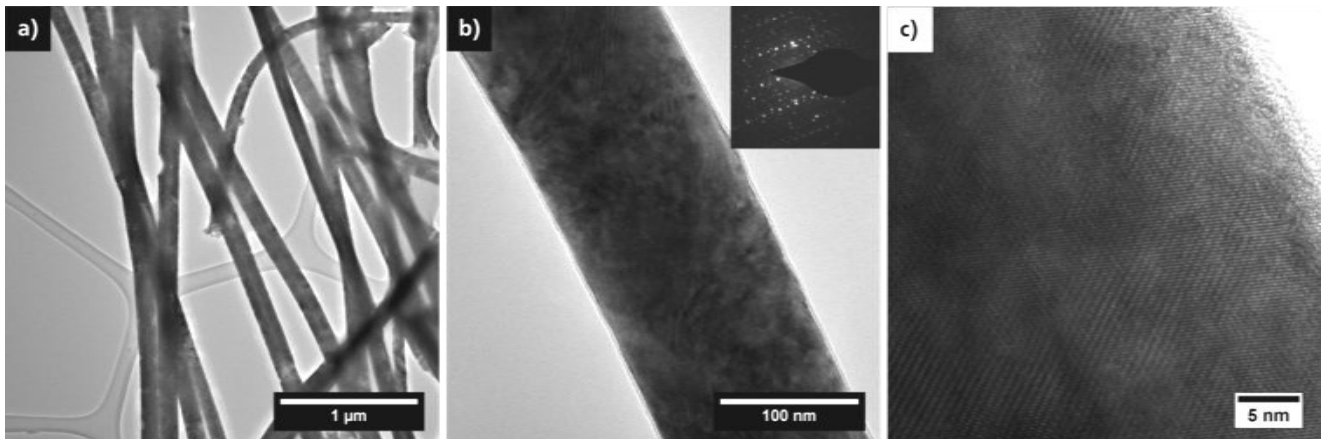


Abbildung I-51: TEM-Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen. Aufnahme a) veranschaulicht den Zusammenhalt der Nanodrähte. b) und c) zeigen eine vergrößerte Ansicht eines einzelnen Nanodrahts der Nanodrahtarchitektur. Sowohl das SAED des  $\text{WO}_3$ -Nanodrahts als auch die Netzebenen demonstrieren die hohe Kristallinität des Materials.

Die EDS-Linienanalyse zeigt, dass über den Nanodrahtdurchmesser qualitativ die Elemente Wolfram, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden können (Abbildung I-52 a, b)). Während die Signalintensität für Wolfram und Sauerstoff vom Rand zur Mitte des Nanodrahtes hin zunimmt, bleibt die Signalintensität des Kohlenstoffs nahezu konstant (Abbildung I-52 c)). Dementsprechend ist davon auszugehen, dass der Nanodraht vollständig von einer dünnen Kohlenstoffhülle ummantelt ist.

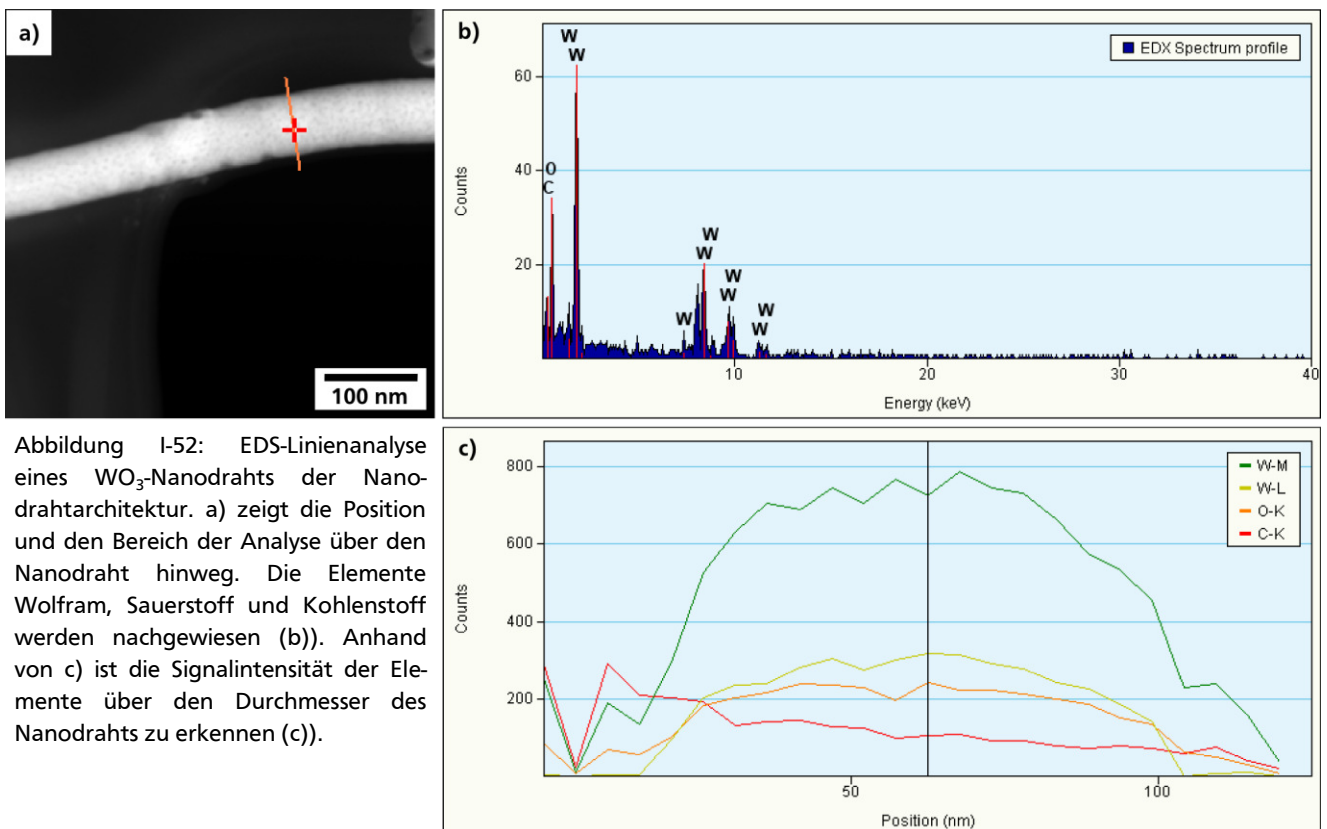


Abbildung I-52: EDS-Linienanalyse eines  $\text{WO}_3$ -Nanodrahts der Nanodrahtarchitektur. a) zeigt die Position und den Bereich der Analyse über den Nanodraht hinweg. Die Elemente Wolfram, Sauerstoff und Kohlenstoff werden nachgewiesen (b)). Anhand von c) ist die Signalintensität der Elemente über den Durchmesser des Nanodrahts zu erkennen (c)).

Wird die Konzentration der Ammoniumparawolframat-Lösung von zwei auf unter ein Gewichtsprozent reduziert, sind bis zu einer Konzentration von 0,25 Gewichtsprozent die vertikal angeordneten Nanodrahtarchitekturen mittels REM zu beobachten (Abbildung I-53). Dementsprechend wird auch bei



Konzentrationen von 0,5 und 0,75 Gewichtsprozent eine Negativreplik des Templates generiert, sodass die eindimensionalen Strukturen über einen Durchmesser von 90 bis 100 nm und eine Länge von 10 bis 14  $\mu\text{m}$  verfügen (Abbildung I-53 a), b)). Jedoch sind durch die Verwendung der Vorläufer-Lösungen mit diesen Konzentrationen geöffnete  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtenden zu erkennen (Abbildung I-53 c), d)). Um zu überprüfen, ob die geöffneten Enden der eindimensionalen Strukturen auf eine mögliche Bildung von Nanoröhren oder einen unterschiedlichen Befüllungsgrad der Templateporen zurückzuführen ist, erfolgte die Analyse mittels TEM (Abbildung I-54).

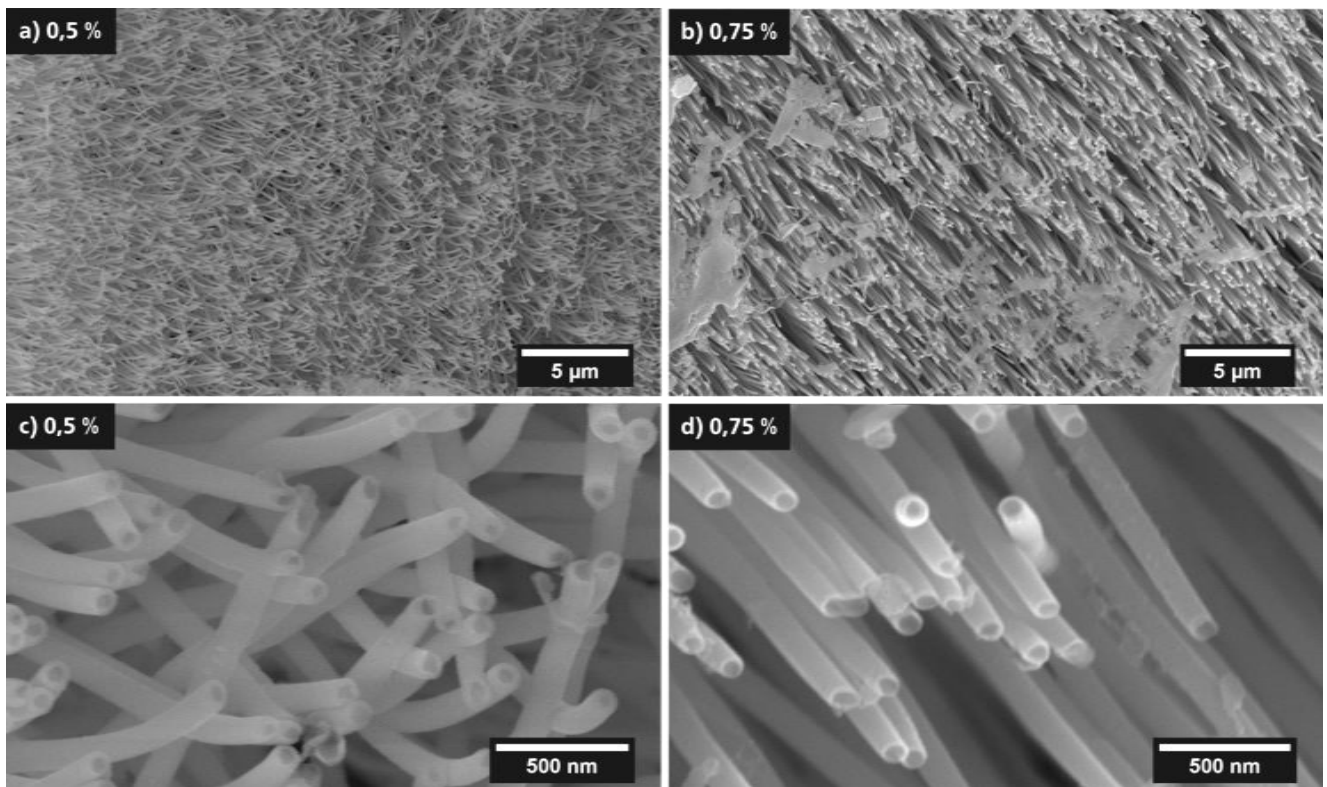


Abbildung I-53: REM-Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, die sich aus der Befüllung der PC-Template mit 0,5 (a), c) und 0,75 (b), d)) gewichtsprozentiger Ammoniumparawolframat-Lösung ergaben.

Die TEM-Aufnahmen der eindimensionalen  $\text{WO}_3$ -Strukturen, die aus der 0,5 gewichtsprozentigen Ammoniumparawolframat-Lösung erhalten wurden, weisen die typischen Dimensionen und Kristallinität der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte auf. Jedoch verfügen sie vereinzelt über irreguläre weniger dichte Bereiche mit einer Größe von etwa 70 nm im ansonsten kompakten Material (Abbildung I-54 a)-c)). Diese irregulären Bereiche geringerer Dichte sind im Gegensatz dazu für das 1D-Material, das aus der Ammoniumparawolframat-Lösung mit einer Konzentrationen von 0,75 Gewichtsprozent hervorging, nicht ersichtlich (Abbildung I-54 d)-f)). Folglich werden auch für die verringerten Konzentrationen der Ammoniumparawolframat-Lösungen prinzipiell kompakte und kristalline  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit den bekannten Dimensionen erhalten. Die vereinzelt weniger dichten Bereiche der Nanodrahtstruktur basieren vermutlich auf einem unterschiedlichen Befüllungsgrad der Templateporen. Somit sollte es sich bei den im REM beobachteten geöffneten Enden der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte um einen Effekt der Vakuuminfiltration handeln. Möglicherweise führt das Befüllen der PC-Template mit Hilfe des Vakuums zur Entstehung einer Art Meniskus am Ende der Poren. Hierdurch sind bzw. erscheinen die Nanodrahtenden nach der Kalzinierung geöffnet, wohingegen der Rest des Nanodrahts größtenteils kompakt ist. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf der Arbeit Ammoniumparawolframat-Lösungen mit einer Konzen-

tration von zwei Gewichtsprozent zur Darstellung der Nanodrähte verwendet, um die vollständige Befüllung der PC-Template und die damit einhergehende maximale Ausbeute des Exotemplatverfahrens zu gewährleisten.

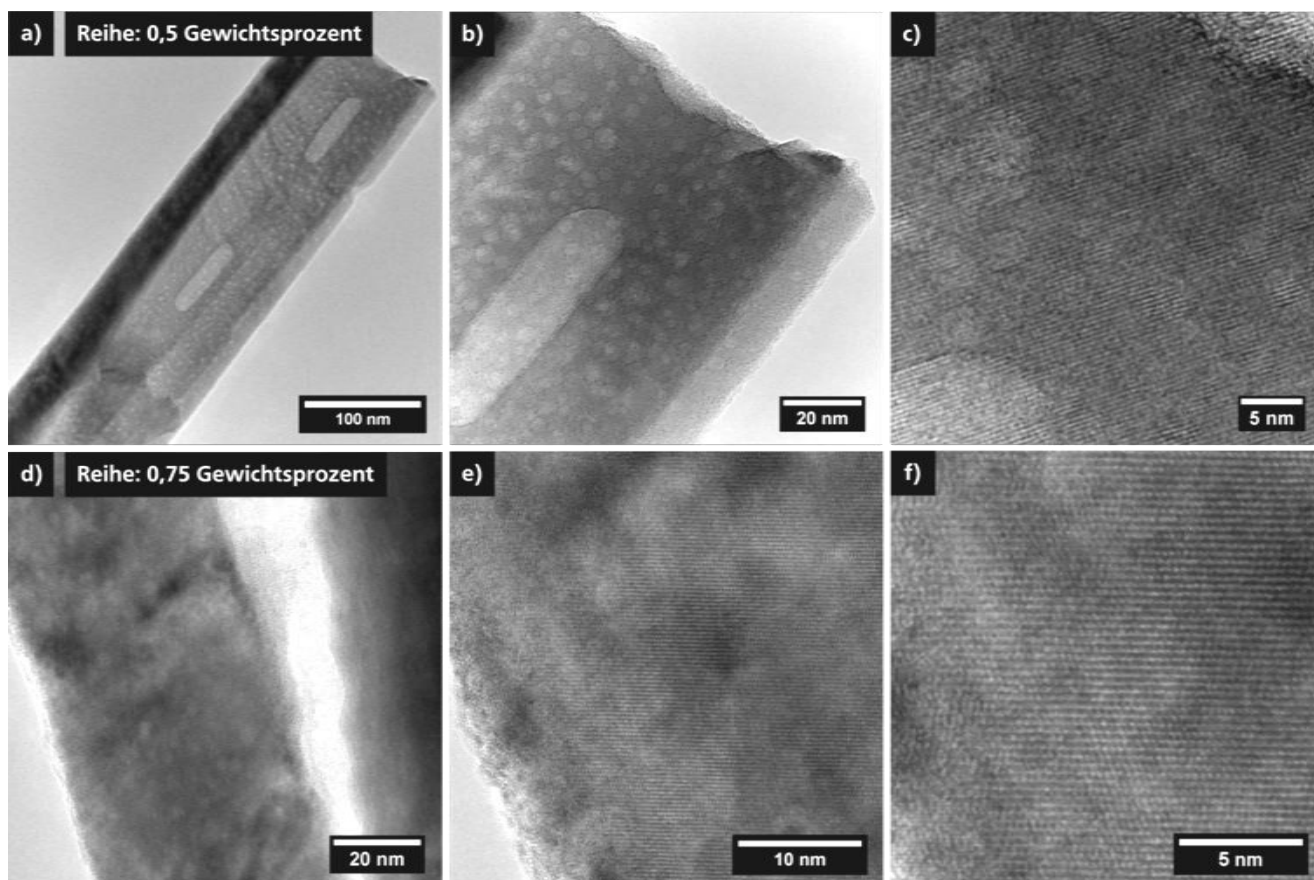


Abbildung I-54: TEM-Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte, die aus der Befüllung der PC-Template mit 0,5 und 0,75 gewichtsprozentigen Ammoniumparawolframat-Lösungen (a-c) bzw. d-f)) hervorgingen.

Die spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) der kompakten, einkristallinen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte wurde am Modell eines Zylinders berechnet. Zur Kalkulation der spezifischen Oberfläche wurden basierend auf den REM-Aufnahmen ein Durchmesser und eine Länge von durchschnittlich 95 nm bzw.  $14\text{ }\mu\text{m}$  sowie die Dichte von monoklinem  $\text{WO}_3$  ( $7,16\text{ g/cm}^3$ ) angenommen.<sup>[110]</sup> Aus den verwendeten Parametern resultierend ergibt sich für die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte eine spezifische Oberfläche von ungefähr  $6\text{ m}^2/\text{g}$ . Folglich befindet sich die berechnete spezifische Oberfläche der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte im Rahmen der Oberfläche des verwendeten PC-Templats von  $10,1\text{ m}^2/\text{g}$  (vgl. Abschnitt I-2.1), sodass von einer guten Näherung auszugehen ist. Dies wird auch durch den Vergleich der spezifischen Oberfläche mit Literaturdaten anderer eindimensionaler Materialien deutlich. So wird beispielsweise für hydrothermal synthetisierte, angeordnete  $\text{WO}_3$ -Nanostäbe eine spezifische Oberfläche von  $4,4\text{ m}^2/\text{g}$  beschrieben<sup>[220]</sup>, wohingegen einkristalline ZnO- und  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte spezifische Oberflächen von 6,91 bzw.  $6,16\text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen.<sup>[221,222]</sup>

Die Charakterisierung der erhaltenen Nanodrahtarchitekturen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD, *X-ray powder diffraction*) bestätigt entsprechend ihrer gelben Farbe und in Übereinstimmung zur Phasenumwandlung des Vorläufers Ammoniumparawolframat die Bildung von monoklinem Wolframtrioxid  $\text{WO}_3$  (Abbildung I-55).<sup>[119,136]</sup> Die geringfügigen Abweichungen der Reflexintensitäten zwi-



schen Messdaten und Referenz (JCPDS Nr. 83-950) sind auf Textureffekte zurückzuführen, die durch die Anordnung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte innerhalb der Nanodrahtarchitektur entstehen. Aufgrund der Vorzugsorientierung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte ist die statistische Verteilung der Kristallorientierung, die für die Messmethode benötigt wird, nicht mehr vollständig gegeben und es resultiert eine Bevorzugung bestimmter Netzebenen.<sup>[223–225]</sup>

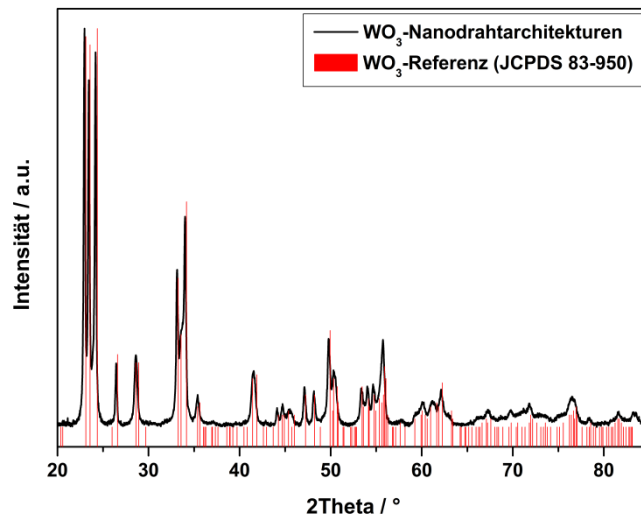


Abbildung I-55: Vergleich zwischen dem Röntgenpulverdiffraktogramm der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen (schwarz) und der Referenz mit der JCPDS-Kartennummer 83-950 (rot).

Für das Übergangsmetalloxid WO<sub>3</sub> erhaltene Raman-Spektren lassen sich allgemein in drei Bereiche einteilen (Abbildung I-56). So sind W-O-W-Valenzschwingungen dem Bereich mit einer Wellenzahl von 900 cm<sup>-1</sup> bis 600 cm<sup>-1</sup> zuzuordnen, wohingegen die Banden von 400 cm<sup>-1</sup> bis 200 cm<sup>-1</sup> den W-O-W-Deformationsschwingungen zuzuweisen sind. Im Gegensatz dazu entstehen die Banden unterhalb einer Wellenzahl von 200 cm<sup>-1</sup> durch Gitterschwingungen des kristallinen WO<sub>3</sub>.<sup>[226–228]</sup> Ferner kann anhand der Wellenzahl der Bandenmaxima auf die Phase des WO<sub>3</sub> geschlossen werden. Demnach weisen die ermittelten Maxima des Raman-Spektrums der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen bei 806 cm<sup>-1</sup>, 716 cm<sup>-1</sup>, 326 cm<sup>-1</sup>, 273 cm<sup>-1</sup> und 187 cm<sup>-1</sup> auf die monokline Phase des WO<sub>3</sub> hin (Abbildung I-56).<sup>[226–230]</sup>

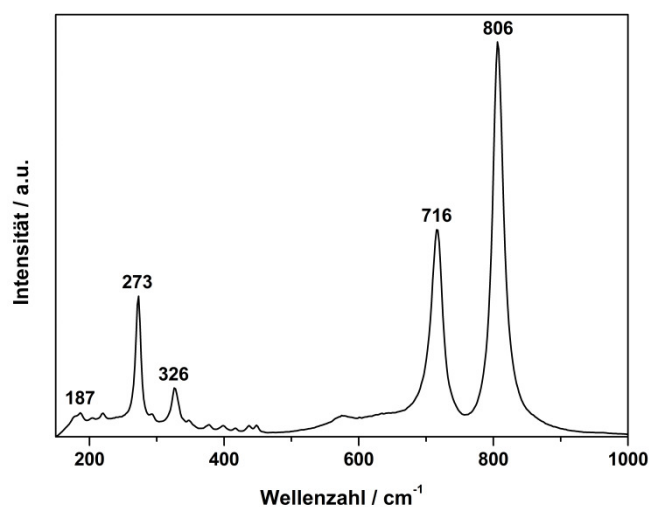


Abbildung I-56: Raman-Spektrum der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen. Die charakteristischen Banden für monoklines WO<sub>3</sub> sind zu erkennen.

Dies geht aus dem Vergleich mit Literaturdaten hervor, die nahezu identische Bandenpositionen bei  $807\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $325\text{ cm}^{-1}$ ,  $274\text{ cm}^{-1}$  sowie  $183\text{ cm}^{-1}$  für monoklines  $\text{WO}_3$  beschreiben.<sup>[226]</sup> Somit lassen sich die dargestellten Nanodrähte in Übereinstimmung von Raman-Spektroskopie und XRD der monoklinen Phase des  $\text{WO}_3$  zuordnen. Zudem können diese Ergebnisse durch das Vorliegen der Raumtemperaturphase von  $\text{WO}_3$  im monoklinen Kristallsystem und durch die verwendeten Kalzinierungsbedingungen zur Umwandlung des Ammoniumparawolframats bestätigt werden ( $550\text{ °C}$ , vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[95,101,119,136]</sup>

Die Analyse der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen *via* Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) weist Signale für Wolfram (W4f sowie W5p), Sauerstoff (O1s), Kohlenstoff (C1s) und Silizium (Si2p) auf, wobei die Signale des Kohlenstoffs und Siliziums auf die Probenpräparation zurückzuführen sind (Abbildung I-57 a)). Bei Betrachtung des W4f-Rumpfniveauspektrums wird dessen Unterteilung auf Basis der Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen des Wolframs in zwei Signale sichtbar. Durch die Anpassung der Messdaten mit einer Gauß-Lorentz-Funktion (Voigt-Profil, blaue Kurven) ist festzustellen, dass zur Anpassung ein Spin-Bahn-Dublett ausreichend ist (Abbildung I-57 b)). Die Maxima des Spin-Bahn-Dubletts befinden sich bei Bindungsenergien von  $37,9$  bzw.  $35,8\text{ eV}$ , können den  $\text{W4f}_{7/2}$ - respektive  $\text{W4f}_{5/2}$ -Niveaus der Wolframatom zugeordnet werden und stimmen mit den beschriebenen Signalposition der Literaturdaten überein.<sup>[231,232]</sup> Dementsprechend resultiert das Spin-Bahn-Dublett einzig aus Wolframatom in der Oxidationsstufe  $+6$ . Die häufig beobachtete Bildung von substöchiometrischen Phasen  $\text{WO}_{3-x}$  mit einem Anteil von  $\text{W}^{+5}$  ist nicht zu registrieren.<sup>[228,231,233]</sup>

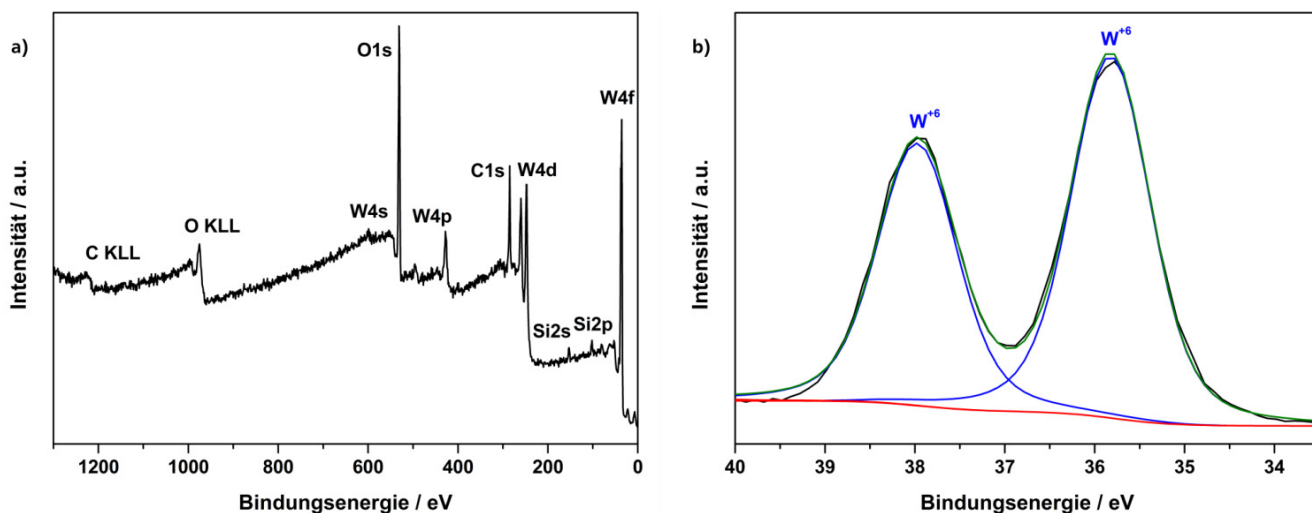


Abbildung I-57: XPS-Analyse der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen. Bild a) zeigt das Übersichtsspektrum, das die erwarteten Signale aufweist. Mit Hilfe der Anpassung (blau) des W4f-Rumpfniveauspektrums lässt sich die Oxidationsstufe der Wolframatom auf  $+6$  bestimmen (b)).

## I-2.3 Elektrochemische Charakterisierung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen

Zur elektrochemischen Analyse der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen wurden Li-Ionen-Halbzellen in Form des Swagelok®-Typs präpariert und im Spannungsbereich von 0,01-3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li zyklisiert. Als Referenz- und Gegenelektrode wurde Lithium verwendet. Der Elektrolyt setzte sich aus 1M Lithiumhexafluorophosphat in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit einem Verhältnis von 1:1 (v/v) zusammen.

### I-2.3.1 Elektrochemische Charakterisierung ungeordneter WO<sub>3</sub>-Nanodrähte

Zur Untersuchung von Li-Ionen-Halbzellen erfolgte die Herstellung einer konventionellen Arbeitselektrode auf Basis einer Mischung aus WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen als Aktivmaterial, dem elektrisch leitfähigen Additiv Super P™ Li (vgl. Exp. Teil, S. 183) und dem Binder Polyvinylidenfluorid (PVDF) in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) im Massenverhältnis 8:1:1. Die Additive Super P™ Li und PVDF werden benötigt, um die Elektronenübertragung sowie die Adhäsion zwischen dem Aktivmaterial und dem Stromableiter Kupfer, auf welchem die resultierende Mischung aus WO<sub>3</sub>, Super P™ Li und PVDF in NMP aufgetragen wurde, zu verbessern. Bei dieser Art der Elektrodenpräparation ist zu berücksichtigen, dass durch die Herstellung der Mischung und Fertigung der Arbeitselektrode die Nanodrahtarchitektur, also die vertikale Anordnung der zusammenhängenden WO<sub>3</sub>-Nanodrähte verloren geht und zur ersten Einstufung ihrer elektrochemischen Leistung vernachlässigt wurde.

Dies wird anhand der REM-Aufnahmen einer entsprechend präparierten Arbeitselektrode ersichtlich, die primär ungeordnete WO<sub>3</sub>-Nanodrähte zeigen (Abbildung I-58 a), b)).

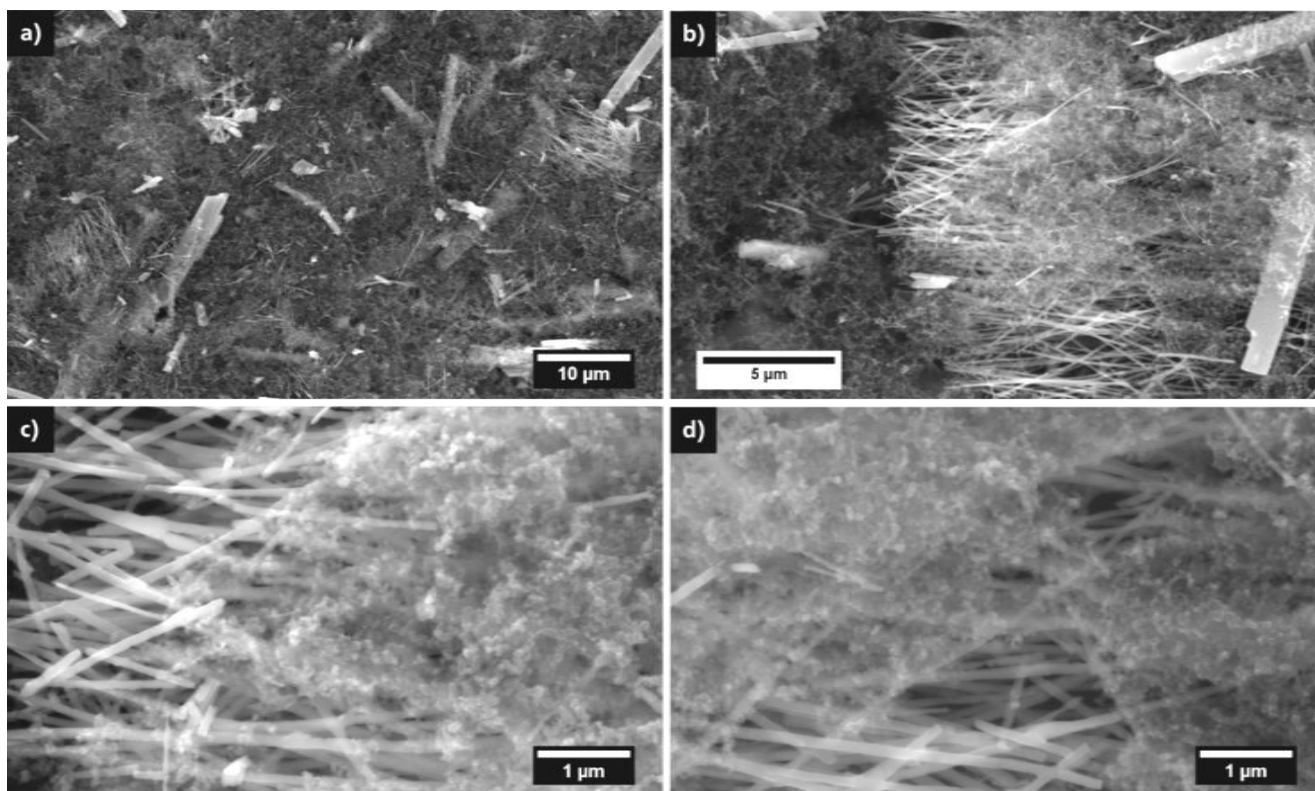


Abbildung I-58: REM-Aufnahmen einer Elektrode, die durch das Mischen der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit Super P™ Li und PVDF in NMP im Massenverhältnis von 8:1:1 sowie der Präparation auf Kupferfolie erhalten wurden. Aufnahme a) bestätigt, die nahezu vollständige Zerstörung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitektur. Einzig kleine Bereiche WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitektur bleiben erhalten (b)). c) und d) zeigen die Vergrößerung dieser Bereiche.

Die ursprüngliche Architektur der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte lässt sich ausschließlich vereinzelt in Bereichen mit Dimensionen von etwa 10 μm erkennen, sodass die WO<sub>3</sub>-Nanodrähte der Arbeitselektrode nicht mehr als Negativreplik des PC-Templats zu betrachten sind. Des Weiteren ist die Beschichtung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte mit dem elektrisch leitfähigen Additiv Super P™ Li durch die partikulären Strukturen auf den Nanodrähten deutlich zu erkennen. Es ist jedoch zu beobachten, dass Super P™ Li nicht in die Nanodrahtzwischenräume eindringen kann, was sowohl auf die Partikelgröße des Additivs von ungefähr 40 nm als auch dessen kettenartige Struktur zurückzuführen ist (Abbildung I-58 c), d)).<sup>[234,235]</sup>

Aufgrund der unvollständigen Beschichtung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte mit Super P™ Li sollte im Einsatz als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Zellen von einer geringer ausgeprägten Elektronenübertragung zwischen dem halbleitenden WO<sub>3</sub> und dem Stromableiter Kupfer ausgegangen werden.<sup>[125,234]</sup> Dies wiederum kann die Leistung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte in Li-Ionen-Zellen negativ beeinflussen, was durch die folgenden elektrochemischen Untersuchungen zu überprüfen war.<sup>[125,234]</sup>

Das Cyclovoltammogramm dieser ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähte spiegelt den typischen, aus der Literatur bekannten Kurvenverlauf für WO<sub>3</sub> wider (Abbildung I-59).<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Folglich zeigen sich im Cyclovoltammogramm zahlreiche Signale für Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die sowohl auf die Interkalation bzw. Deinterkalation von Li-Ionen in das bzw. aus dem WO<sub>3</sub>-Gitter als auch die Konversion des Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> zu elementarem Wolfram W<sup>0</sup> und Li<sub>2</sub>O zurückzuführen sind.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Das intensivste Reduktionssignal, das ausschließlich im ersten Zyklus im kathodischen Ast des Cyclovoltammogramms beobachtbar ist, befindet sich bei einer Spannung von 0,65 V. Dieses Signal kann mit der Bildung der Passivierungsschicht an der Elektroden-Elektrolyt-Grenze, dem sog. *solid electrolyte interphase* (SEI), und der damit einhergehenden Zersetzung des Elektrolyten sowie mit irreversiblen strukturellen Phasenumwandlungen erklärt werden.<sup>[107,114,115,122,236]</sup>

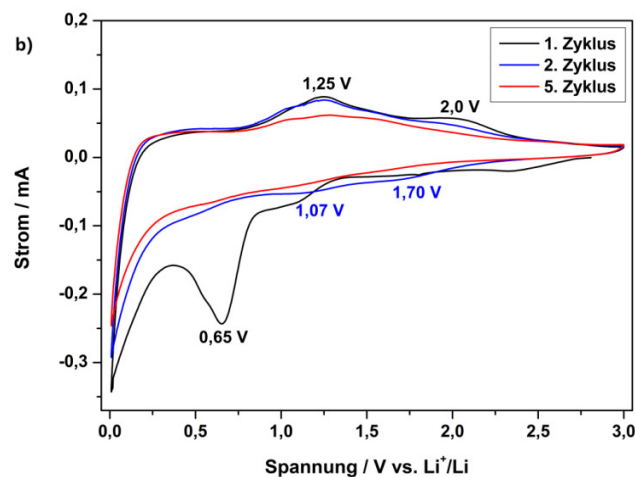
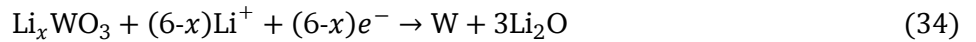


Abbildung I-59: Cyclovoltammogramm der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte, die mit dem leitfähigen Additiv Super P™ Li vermischt und mittels PVDF auf Kupferfolie fixiert wurden. Das Cyclovoltammogramm wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 μV/s erhalten.

Diese Phasenumwandlungen basieren auf dem in der Literatur und Abschnitt I-1.1.4 beschriebenen Reaktionsmechanismus zwischen WO<sub>3</sub> und Li-Ionen, dem die Kombination aus (De-)Interkalation und Konversionsreaktion zu Grunde liegt.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Demnach erfolgt die Interkalation von Li-Ionen in das WO<sub>3</sub>-Gitter bis zu einer Spannung von etwa 0,7-0,8 V nach folgender Reaktionsgleichung<sup>[10,11,114,115]</sup>:



Unterhalb dieser Spannung und nach Bildung der SEI, beginnt ab ungefähr 0,5 V die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zu  $\text{W}^0$  und  $\text{Li}_2\text{O}$ . Dies ist anhand des Reduktionssignals bis zu einer Spannung von 0,01 V im ersten Zyklus des Cyclovoltammogramms zu erkennen und lässt sich durch Gleichung 34 beschreiben<sup>[10,114,115,122,236]</sup>.



Entgegen der Reduktion von  $\text{WO}_3$  zu  $\text{W}^0$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  repräsentieren die Signale im Rücklauf des ersten Zyklus des Cyclovoltammogramms bei 1,25 und 2,0 V die Oxidation des elementaren Wolframs und die Zersetzung des  $\text{Li}_2\text{O}$ .<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Dementsprechend wird das breite Signal bei 1,25 V im anodischen Ast sowohl der Zersetzung des  $\text{Li}_2\text{O}$  als auch der Deinterkalation der Li-Ionen aus bereits gebildetem  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zugeschrieben. Das Oxidationssignale bei 2,0 V ist einzig mit der Deinterkalation der Li-Ionen aus  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  und folglich der Bildung von  $\text{WO}_3$  zu erklären.<sup>[107,114,236]</sup> Im weiteren Verlauf der Zyklisierung der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte sind mehrere reversible Signale sowohl im kathodischen als auch anodischen Ast zu beobachten, die den jeweiligen Reduktions- und Oxidationsprozessen des geschilderten Reaktionsmechanismus aus (De-)Interkalation und Konversionsreaktion zugeordnet werden können.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Insgesamt zeigt der Kurvenverlauf des Cyclovoltammogramms mit den Redoxpaaren bei Spannungen kleiner 1,07 V und 1,25 V sowie 1,70 V und 2,0 V das Potenzial der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte für die reversible Reaktion mit Li-Ionen.<sup>[107,114,122]</sup> Die Verringerung der Ströme der Redoxsignale vom zweiten zum fünften Zyklus weist jedoch möglicherweise auf eine Verminderung der Kapazität mit steigender Zyklenzahl hin.

Aus diesem Grund wurde zur weiteren Untersuchung des Zyklisierungsverhaltens und Bestimmung der Kapazität der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte die galvanostatische Zyklisierung mit Potentialgrenze (GCPL) bei einer Lade- bzw. Entladerate (C-Rate) von C/20 verwendet. Diese C-Rate entspräche, in Bezug auf die theoretische Kapazität des  $\text{WO}_3$  von 693 mAh/g, einer Ladung bzw. Entladung der Li-Ionen-Zelle von 20 h bei einer Stromdichte von 34,65 mA/g (Abbildung I-60). Vergleichend hierzu würde also eine Li-Ionen-Zelle mit  $\text{WO}_3$  als Anodenmaterial bei einer C-Rate von 1C innerhalb einer Stunde bei einer Stromdichte von 693 mA/g entladen bzw. geladen werden.<sup>[18,41]</sup> Zur Berechnung der Kapazität wurde die Gesamtmasse der Elektrode abzüglich des Stromableiters verwendet.

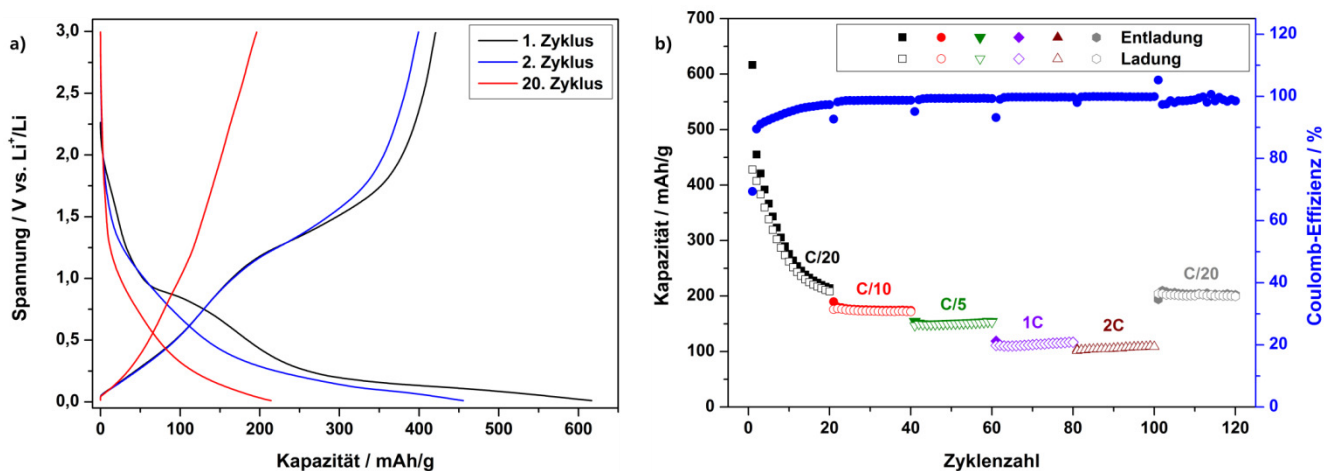


Abbildung I-60: Entlade-Ladekurven der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte bei einer C-Rate von C/20 (a)) sowie deren Zyklisierungsverhalten bei verschiedenen C-Raten (b)).



Anhand der Entlade-Ladekurven ist zum einen erkennbar, dass die Kapazität der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit zunehmender Zyklenzahl stetig und insbesondere innerhalb der ersten Zyklen abnimmt (Abbildung I-60 a)). Zum anderen wird der beschriebene, auf der (De-)Interkalation und Konversionsreaktion beruhende Reaktionsmechanismus zwischen  $\text{WO}_3$  und Li-Ionen durch den Spannungsverlauf der Entlade-Ladekurven demonstriert und bestätigt damit die Analyse der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mittels Cyclovoltammetrie. Dementsprechend erfolgt die Li-Interkalation in das  $\text{WO}_3$ -Gitter im ersten Zyklus bis zu einem Plateau bei einer Spannung von etwa 0,9 V, das sowohl aus der Bildung der SEI als auch der Umstrukturierung des  $\text{WO}_3$ -Gitters und Bildung von  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  resultiert.<sup>[11,107,115,236]</sup> Im Anschluss sinkt die Spannung sehr langsam über einen weiten Kapazitätsbereich mit einem Plateau bei ungefähr 0,3 V ab, was auf die Konversionsreaktion zurückzuführen ist.<sup>[114,115,236]</sup> Hieraus ergibt sich eine Entladekapazität von 617 mAh/g, deren Höhe durch die Bildung der SEI, der damit einhergehenden Zersetzung des Elektrolyten und der morphologischen Umstrukturierung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zu erklären ist.<sup>[107,114,115,236]</sup> Folglich werden Kapazitäten dieser Höhe in weiteren Zyklen nicht mehr erreicht, sodass die Entladekapazität im zweiten Zyklus deutlich geringere 455 mAh/g erzielt und nach 20 Zyklen 214 mAh/g beträgt (Abbildung I-60 b)). Dies entspricht einem Kapazitätsverlust von 53 % zwischen Zyklus 2 und 20, bei einer Coulomb-Effizienz von 97 %, die gegen Ende der 20 Zyklen eine steigende Tendenz aufweist. Infolgedessen deutet die Coulomb-Effizienz von 97 %, ähnlich zur CV, auf die potenzielle Zyklenstabilität der dargestellten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte insbesondere bei höheren Zyklenzahlen hin. Zudem zeigt sowohl der Verlauf der Kapazität gegen die Zyklenzahl als auch die nahezu konstante Coulomb-Effizienz, dass von einer abgeschlossenen Konditionierung der Li-Ionen-Zelle innerhalb der ersten 15 Zyklen auszugehen ist (Abbildung I-60 b)). Dies kann auf die größtenteils erfolgten strukturellen Umwandlungen des  $\text{WO}_3$ -Gitters durch die (De-)Interkalation der Li-Ionen sowie die Amorphisierung des Materials durch die Konversionsreaktion zu erklären sein.<sup>[10,11,114,115,236]</sup> Die abgeschlossene Konditionierung sowie die konstante Kapazität der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte nach ungefähr 15 Zyklen lassen sich auch anhand des Zyklierungsverhaltens bei verschiedenen Lade- bzw. Entladegeschwindigkeiten erkennen (Abbildung I-60 b)). So wird einerseits mit steigender C-Rate und damit einhergehender Erhöhung der Stromdichte die typische Kapazitätsverringerung basierend auf Effekten, wie der Temperaturerhöhung, strukturellen Änderungen, den variierenden Widerständen innerhalb der Li-Ionen-Zelle und letztlich der Überspannung, ersichtlich.<sup>[1,20,123,124]</sup> Aus diesen Effekten resultierend, ergeben sich für die ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte bei C-Raten von C/10, C/5, 1C und 2C mittlere Kapazitäten von 174, 151, 113 bzw. 106 mAh/g. Andererseits demonstrieren die Coulomb-Effizienzen, die sich bei diesen C-Raten im Bereich von 99 % und höher befinden, die zuvor beschriebene Zyklenstabilität sowie die anfängliche Konditionierung der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte über ca. 15 Zyklen. Dies ist insbesondere beim Wechsel der 2C-Rate auf eine C-Rate von C/20 bei Zyklus 100-120 am Ende der Messung zu erkennen (Abbildung I-60 b), graue Messdaten). Trotz der Variation der C-Raten und dem Übergang von 2C auf C/20, erreicht die Li-Ionen-Zelle erneut eine Entladekapazität von 204 mAh/g, die in etwa der Entladekapazität entspricht, die nach 20 Zyklen bei einer C-Rate von C/20 vorlag. Folglich kann im Falle der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte von einem stabilen Zyklierungsverhalten ausgegangen werden, das möglicherweise den Effekt der eindimensionalen Strukturierung zeigt.<sup>[12,107,177]</sup> Letztlich erscheint die Entladekapazität der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte von 214 mAh/g nach 20 Zyklen im Vergleich zur theoretischen Kapazität von  $\text{WO}_3$  (693 mAh/g)<sup>[18]</sup> und Daten aus der Literatur eher gering. So werden für monoklines  $\text{WO}_3$  verschiedenster Morphologie Kapazitäten von 100 bis 700 mAh/g in Abhängigkeit verwendeter C-Raten erhalten (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[107,115,116,236]</sup> Beispielsweise ist für



hierarchische  $\text{WO}_3$ -Strukturen eine Kapazität von 550 mAh/g zu erzielen<sup>[116]</sup>, wohingegen für  $\text{WO}_3$ -Nanopartikel Kapazitäten von 100 mAh/g<sup>[107]</sup> und 400 mAh/g<sup>[115,236]</sup> bei ähnlichen C-Raten erreicht werden. In Bezug auf  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte bzw. -stäbe als Anodenmaterial in Li-Ionen-Zellen werden in der Literatur Kapazitäten von 215 bis 650 mAh/g beschrieben.<sup>[105,107,117]</sup> Aufgrund des breiten Spektrums der in der Literatur bekannten Kapazitäten für  $\text{WO}_3$ -Nanomaterialien, wurde zur besseren Beurteilung der Leistung der dargestellten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte nach einem internen Standard auf Basis von  $\text{WO}_3$  gesucht. Hierzu boten sich kommerziell erhältliche  $\text{WO}_3$ -Nanopartikel der Firma Chempur an. Die TEM-Aufnahmen der kommerziellen  $\text{WO}_3$ -Nanopartikel zeigen entsprechend der Herstellerangaben agglomerierte, nahezu sphärische, kristalline Nanopartikel mit einer Größe von etwa 30-70 nm (Abbildung I-61).

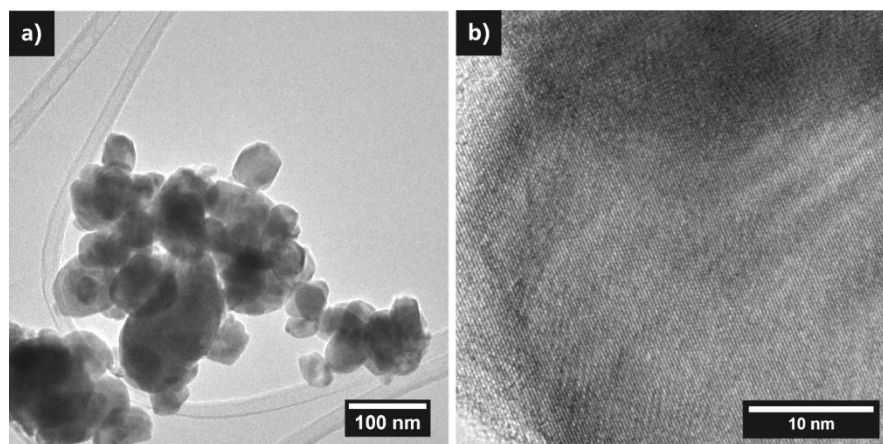


Abbildung I-61: TEM-Aufnahmen der  $\text{WO}_3$ -Nanopartikel. a) zeigt die Agglomeration der 30-70 nm großen Nanopartikel wohingegen anhand von b) ihre die Kristallinität zu erkennen ist.

Die weitere Charakterisierung der 30-70 nm großen  $\text{WO}_3$ -Nanopartikel erfolgte durch die Bestimmung der  $\text{N}_2$ -Adsorptions-Desorptions-Isotherme via BET-Methode, deren Form sich nach IUPAC dem Typ II mit einer Hysterese des Typen H3 zuordnen lässt (Abbildung I-62).

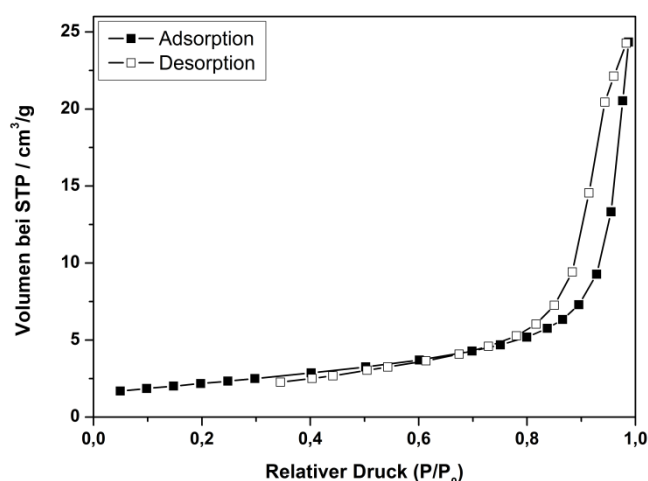


Abbildung I-62:  $\text{N}_2$ -Adsorptions-Desorptions-Isotherme der  $\text{WO}_3$ -Nanopartikel nach BET-Methode.

Folglich weisen sowohl der Typ der Isotherme als auch der der Hysterese auf das Vorliegen von kompakten, agglomerierten, nicht porösen bis makroporösen Nanopartikeln hin, was mit ihren TEM-

Aufnahmen übereinstimmt.<sup>[237]</sup> Des Weiteren kann mittels BET-Messung eine spezifische Oberfläche der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel von 7,8 m<sup>2</sup>/g bestimmt werden, die sich damit über der spezifischen Oberfläche der dargestellten WO<sub>3</sub>-Nanodrähte von 6 m<sup>2</sup>/g befindet.

Durch die XRD-Messung der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel lassen sich die Nanopartikel der monoklinen Phase mit der JCPDS-Kartennummer 83-0950 zuordnen (Abbildung I-63). Somit liegen die dargestellten WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen und die WO<sub>3</sub>-Nanopartikel in identischer Phase vor.

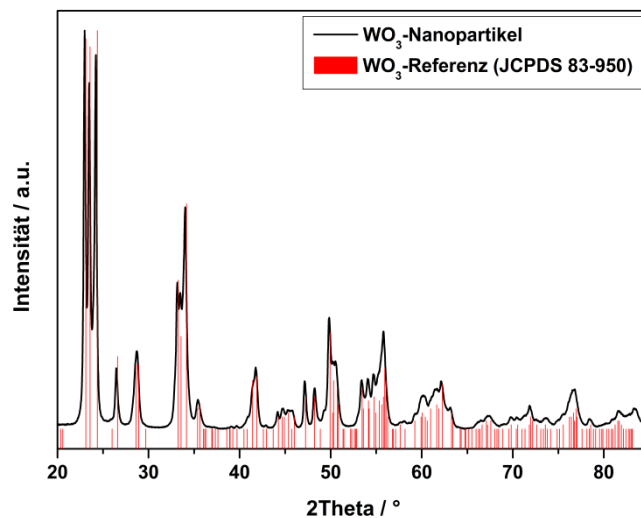


Abbildung I-63: Röntgenpulverdiffraktogramm der kommerziell erhältlichen WO<sub>3</sub>-Nanopartikel. Anhand des Vergleichs mit der Referenz (rot) können die Nanopartikel monoklinem Wolframtrioxid zugeordnet werden.

Die abschließende Analyse der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel erfolgte mittels GCPL, wozu die WO<sub>3</sub>-Nanopartikel im Massenverhältnis 8:1:1 mit dem Binder PVDF sowie dem Leitzusatz Super P<sup>™</sup> Li in NMP verrührt und auf den Stromableiter aufgebracht wurden (Abbildung I-64). Hierdurch sollte sich zum einen der interne Standard zur Einstufung und Vergleichbarkeit der elektrochemischen Leistung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte erhalten lassen. Zum anderen war durch den Vergleich der WO<sub>3</sub>-Nanomaterialien zu überprüfen, ob die Vorteile der eindimensionalen Struktur der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte, wie ein gerichteter Elektronentransport, die größere spezifische Oberfläche der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel von 7,8 zu 6 m<sup>2</sup>/g und die damit vergrößerte Kontaktfläche zum Elektrolyten kompensieren können.<sup>[26,177]</sup>

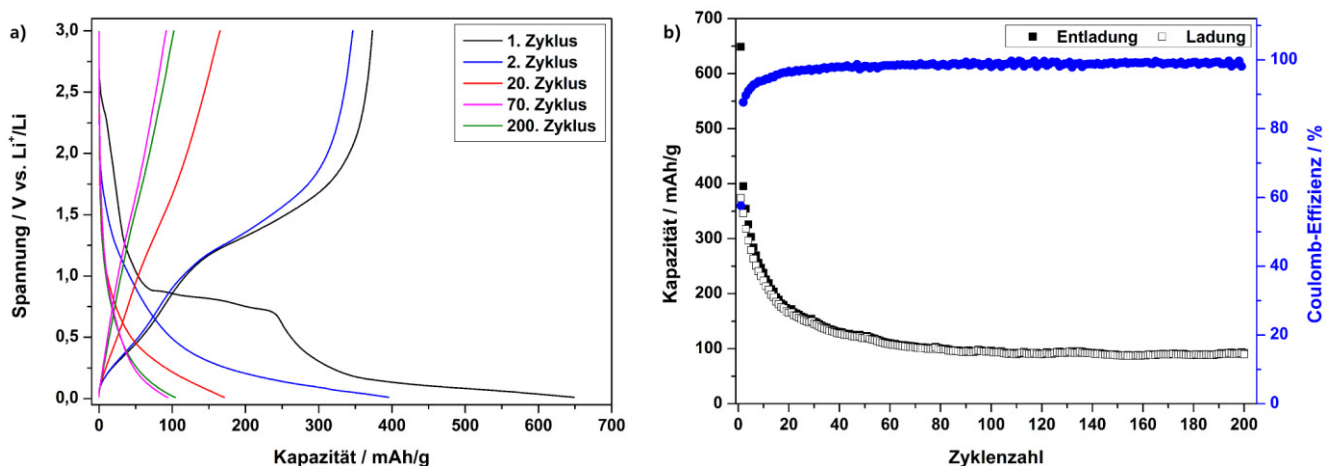


Abbildung I-64: Entlade-Ladekurven (a)) und Zyklierungsverhalten (b)) der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel bei einer C-Rate von C/20 im Spannungsbereich von 0,01-3 V vs. Li<sup>+</sup>/Li.

Anhand der Entlade-Ladekurven sowie dem Kapazitätsverlauf der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel über mehrere Zyklen ist vergleichend mit den ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähten ein ähnliches Zyklisierungsverhalten zu beobachten (Abbildung I-64 a)). Auch im Falle der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel findet die Interaktion mit Li-Ionen durch (De-)Interkalations- und Konversionsreaktionen statt, was durch die Plateaus der Entlade-Ladekurven zwischen 1,5 und 0,7 V sowie unterhalb von 0,5 V demonstriert wird.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Zudem zeigen die WO<sub>3</sub>-Nanopartikel eine stetige Verringerung der Kapazität mit steigender Zyklenzahl, deren hohe Verluste innerhalb der ersten Zyklen mit der Bildung der SEI und strukturellen Deformationen zu erklären ist.<sup>[107,114,115,236]</sup> Dementsprechend resultiert eine Entladekapazität von 648 mAh/g im ersten Zyklus, die im zweiten Zyklus auf 395 mAh/g sinkt und nach 20 Zyklen 171 mAh/g beträgt. Infolge der Verringerung des Kapazitätsverlusts mit voranschreitender Zyklenzahl ist ab dem 70. Zyklus eine Entladekapazität von etwa 104 mAh/g bei einer Coulomb-Effizienz von 99 % zu erzielen (Abbildung I-64 b)). Demzufolge steht die Entladekapazität der ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähte von 214 mAh/g nach 20 Zyklen, der Entladekapazität der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel von 171 mAh/g gegenüber, sodass die Entladekapazität der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel lediglich bei 80 % des Wertes der ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähte liegt. Da in Hinblick auf die Coulomb-Effizienzen der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel und -Nanodrähte keine signifikanten Unterschiede zu ermitteln sind, lässt sich die Leistung der ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähte insgesamt höher einstufen. Somit zeigt sich trotz der niedrigeren spezifischen Oberfläche der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte von 6 zu 7,8 m<sup>2</sup>/g, der Vorteil eines eindimensionalen, nanoskaligen Materials vergleichend zu Nanopartikeln.<sup>[26,177]</sup>

Auf Basis der Ergebnisse zur elektrochemischen Untersuchung der ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähte, dem Vergleich mit den WO<sub>3</sub>-Nanopartikeln sowie dem breiten Spektrum der in der Literatur bekannten Kapazitäten für WO<sub>3</sub>-Nanomaterialien, dienen die eigens ermittelten Daten als erster Bezugspunkt zur Leistungsoptimierung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte. Zur Leistungsoptimierung der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte muss bei der bisherigen Beurteilung ihrer elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Verlust ihrer zusammenhängenden und vorzugsorientierten Architektur bei der Elektrodenpräparation berücksichtigt werden. Eine vertikale Anordnung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen sollte gegenüber den ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähten unter anderem zu einer erhöhten Kontaktfläche zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt, einer verbesserten elektrischen sowie ionischen Leitfähigkeit und einem geringeren Effekt der Volumenexpansion führen (vgl. Abschnitt I-1.1.5).<sup>[26,125,177]</sup> Folglich war die Präparation einer dreidimensional aufgebauten Elektrode zu untersuchen.

### **I-2.3.2 Untersuchung des Einflusses vertikal angeordneter WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen auf ausgewählte elektrochemische Leistungsparameter**

Zur Ermittlung des Effekts einer vertikalen Anordnung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen auf die Leistung von WO<sub>3</sub> | Li-Halbzellen wurde erneut mit dem Binder PVDF und dem elektrisch leitenden Additiv Super P<sup>™</sup> Li gearbeitet. Hierdurch waren die Komponenten des Elektrodensystems gegenüber den bislang untersuchten Li-Ionen-Halbzellen auf Basis ungeordneter WO<sub>3</sub>-Nanodrähte konstant zu halten und ein direkter Vergleich beider Elektrodensysteme möglich.

Im Gegensatz zu den bisher präparierten Elektroden beruhend auf der Vermischung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit Super P<sup>™</sup> Li und PVDF (vgl. Abschnitt I-2.3.1) wurde nun eine Suspension der beiden Additive PVDF und Super P<sup>™</sup> Li im Massenverhältnis von 1:1 in NMP erzeugt. Diese Suspension wurde anschließend in entsprechender Menge auf den Stromableiter Kupfer aufgebracht. Auf

diesem beschichteten Stromableiter wurden die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen so platziert, dass sie möglichst vollständig mit der Suspension infiltriert werden konnten und ein Massenverhältnis von 80:20 zwischen Aktivmaterial und Additiven entstand. Nach der Trocknung und Verdampfung des Lösungsmittels NMP erfolgte die Charakterisierung der erzeugten Elektrode *via* REM (Abbildung I-65).

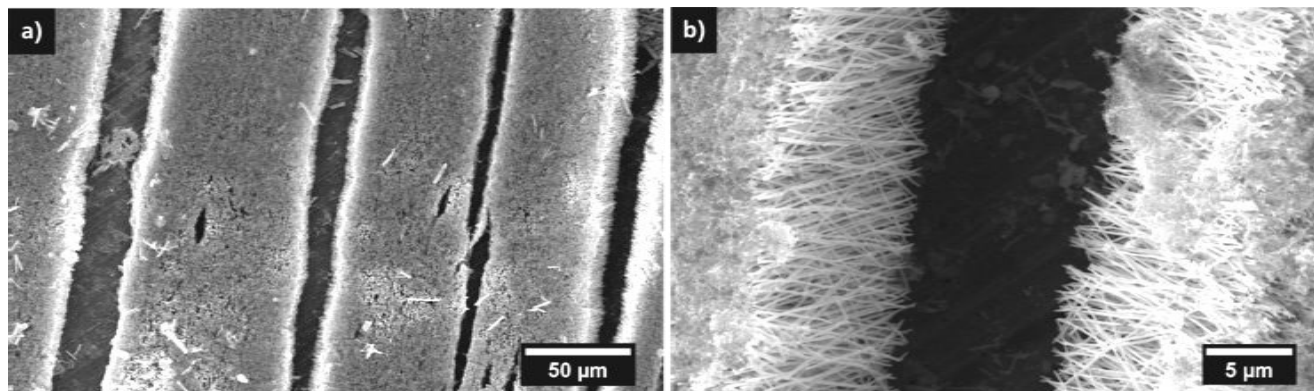


Abbildung I-65: REM-Aufnahmen der mit Super P™ Li/PVDF-Suspension infiltrierten vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen bei verschiedenen Vergrößerungen (a), b)).

Anhand der REM-Aufnahmen der infiltrierten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen ist zu erkennen, dass der Kontakt zwischen der Additiv-Suspension und den  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten zu keiner strukturellen Änderungen des Materials führt. Es ist weiterhin die zusammenhängende Architektur der Nanodrähte mit dem bekannten Aspektverhältnis ersichtlich, die der Negativreplik des verwendeten PC-Templats entspricht (Abbildung I-65 a), b)). Folglich konnte die Vorzugsorientierung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit dem gewählten Infiltrationsverfahren erhalten bleiben und eine dreidimensionale Elektrode erzeugt werden. Es ist jedoch zu beobachten, dass sich das in der Additiv-Suspension enthaltene Super P™ Li bei der Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen primär als eine Art Deckschicht auf den  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten abscheidet (Abbildung I-65 b)). Nur partiell sind Bereiche der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen ersichtlich, in denen sich Super P™ Li in den Zwischenräumen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte befindet. Dieses Verhalten, das auch beim Vermischen der Additive mit den  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zu erkennen war (vgl. Abbildung I-58,), kann auf die kettenförmige Agglomeration des Super P™ Li und die geringe Distanz zwischen einzelnen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten innerhalb der Nanodrahtarchitektur zurückzuführen sein.<sup>[234,235]</sup> Konzentrationsänderungen der Additiv-Suspension sowie dem Verhältnis der Additive konnten zu keiner signifikanten Verbesserung der Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen durch die Additiv-Suspension führen.

Das Cyclovoltammogramm der vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen weist im Vergleich zu den ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten, wie erwartet und basierend auf dem Mechanismus zur Interaktion von  $\text{WO}_3$  mit Li-Ionen, keine signifikanten Unterschiede auf (Abbildung I-66). Folglich ist das intensive Signal bei einer Spannung von 0,57 V im kathodischen Ast im ersten Zyklus des Cyclovoltammogramms, das bei höheren Zyklenzahlen nicht mehr zu beobachten ist, der Bildung der SEI und Phasenumwandlung des  $\text{WO}_3$  zuzuordnen (Abbildung I-66 a)).<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Im weiteren Verlauf des Cyclovoltammogramms erfolgt die Konversionsreaktion im Spannungsbereich unterhalb von 0,5 V, an die der Rücklauf, der anodische Ast, mit den Signalen bei 1,23 und 2,0 V folgt. Diese Signale ergeben sich aus der Oxidation des metallischen Wolframs, der Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{O}$ , der Deinterkalation der Li-Ionen sowie der Bildung von  $\text{WO}_3$ .<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Mit steigender Zyklenzahl sind Redoxpaare bei etwa 1,0/1,2 V sowie 1,70/1,9 V zu erkennen, die auf die reversible Reaktion von Wolframtrioxid und Li-



Ionen auf Basis von Konversion und (De-)Interkalation zurückzuführen sind (Abbildung I-66 a) und b)).<sup>[107,114,122]</sup>

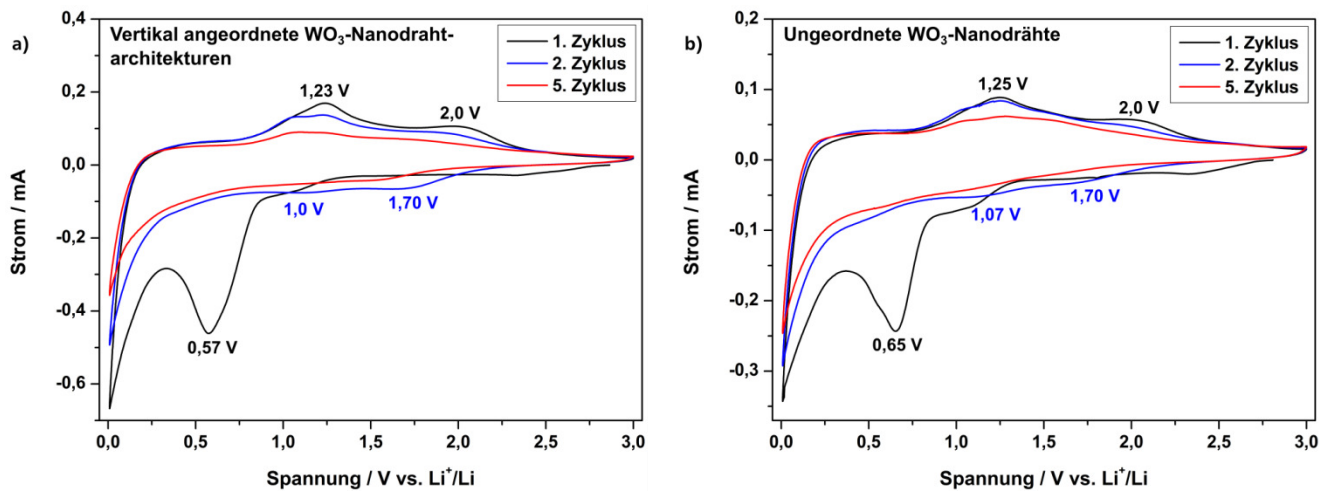


Abbildung I-66: Cyclovoltammogramm der vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen (a)) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $200 \mu\text{V/s}$ . Vergleichend dazu zeigt b) das Cyclovoltammogramm der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte, die durch das Vermischen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit Super  $\text{P}^{\text{TM}}$  Li und PVDF entstanden sind (b)).

Die Entlade-Ladekurven der vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen bei einer C-Rate von C/20 weisen das analoge Profil zu den Kurven der bisher untersuchten  $\text{WO}_3$ -Elektroden auf (Abbildung I-67 a)). Erneut ist während der ersten Entladung das Plateau bei einer Spannung von  $0,86 \text{ V}$  zu erkennen, das sowohl aufgrund der SEI-Bildung als auch der Umwandlung des  $\text{WO}_3$  resultiert sowie als Übergang zwischen den Prozessen der Interkalation und Konversion ab etwa  $0,7 \text{ V}$  gesehen werden kann.<sup>[10,107,114,115,236]</sup>

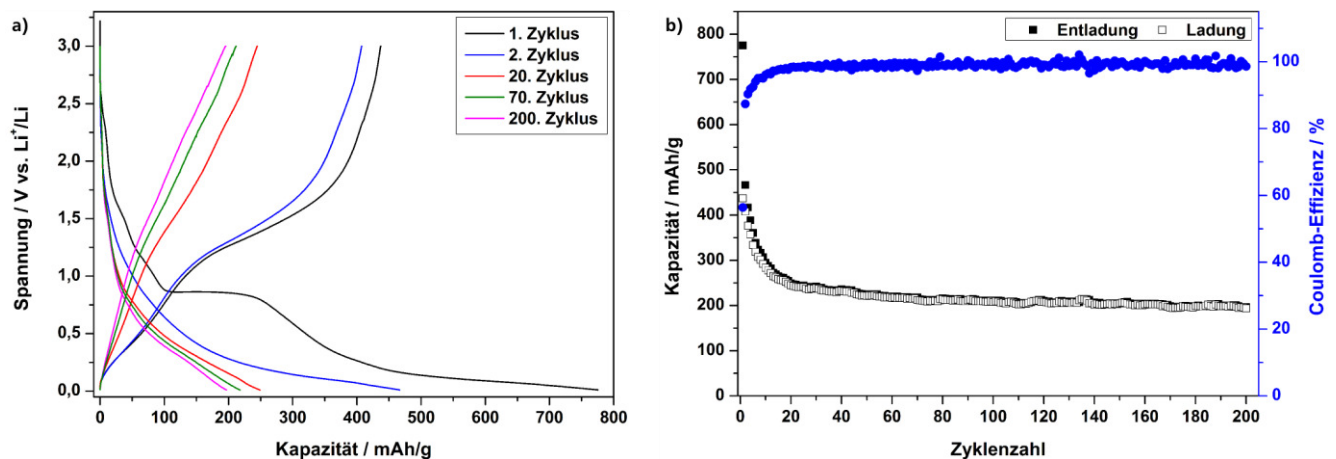


Abbildung I-67: Entlade-Ladekurven (a)) und Zyklierungsverhalten (b)) der vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen.

Bei höheren Zyklenzahlen ist die Verringerung der Plateaus der Entlade-Ladekurven mit der parallel stattfindenden stetigen Verminderung der Kapazität ersichtlich, die insbesondere durch Abbildung I-67 b) demonstriert wird. Folglich sinkt die Entladekapazität im ersten Zyklus von  $775 \text{ mAh/g}$ , auf  $466 \text{ mAh/g}$  im zweiten und auf  $249 \text{ mAh/g}$  im 20. Zyklus. Ab dem 20. Zyklus wird Abnahme der Kapazität analog zu den  $\text{WO}_3$ -Nanopartikeln geringer, sodass zwischen dem 20. und 40. Zyklus ein Kapa-

zitätsverlust von 6 % zu ermitteln ist, wohingegen sich die Kapazität zwischen Zyklus 2 und 20 um 47 % reduziert. Dies weist nochmals auf die anfängliche Konditionierung sowie das konstante Zyklisierungsverhalten von WO<sub>3</sub>-Nanodrähten bei höheren Zyklenzahlen, insbesondere ab dem 70. Zyklus, hin. Dieses konstante Zyklisierungsverhalten der vertikal angeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen wird durch eine Coulomb-Effizienz von über 99 % bestätigt und führt zu einer Endkapazität von 196 mAh/g nach 200 Zyklen.

Somit ist eine Kapazitätssteigerung der vertikal angeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen sowohl gegenüber den ungeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrähten als auch den WO<sub>3</sub>-Nanopartikeln aus den bisherigen Untersuchungen von 16 bzw. 46 % nach 20 Zyklen festzustellen (Tabelle I-5). Daher kann die Verbesserung der elektrochemischen Leistung auf Basis einer dreidimensionalen Elektrodengeometrie bestätigt werden.<sup>[26,177]</sup>

Tabelle I-5: Übersicht einiger Entladekapazitäten der untersuchten WO<sub>3</sub>-Nanomaterialien abhängig von der Zyklenzahl und ihrer Anordnung auf der Elektrode.

Material	Entladekapazität / mAh/g		
	1. Zyklus	2. Zyklus	20. Zyklus
WO <sub>3</sub> -Nanopartikel	649	395	171
Ungeordnete WO <sub>3</sub> -Nanodrähte	617	455	214
Vertikal angeordnete WO <sub>3</sub> -Nanodrahtarchitekturen	775	466	249

Jedoch entspricht auch die Entladekapazität der vertikal angeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit 249 mAh/g nach 20 und 196 mAh/g nach 200 Zyklen nicht den angestrebten Zielen und Erwartungen für WO<sub>3</sub>-Nanomaterialien, deren Kapazitäten im Bereich von 300-600 mAh/g liegen.<sup>[105,115-117,236]</sup> Angesichts dieser Diskrepanz zwischen den erhaltenen Ergebnissen und den Literaturdaten, sollte die Optimierung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen erfolgen. Aus diesem Grund wurde versucht die elektrochemische Leistung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen durch ihre vollständige Beschichtung mit einer elektrisch leitfähigen Komponente weiter zu verbessern.<sup>[1,26,125,182,187]</sup>

## I-2.4 Entwicklung eines Kompositmaterials bestehend aus WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen und Kohlenstoff

Zur weiteren Verbesserung der elektrochemischen Leistung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen wurde die vollständige Beschichtung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit einer elektrisch leitfähigen, auf Kohlenstoff basierenden Komponente analysiert. Da Verfahren, die auf Gasphasenprozessen, wie z. B. das Aufdampfen von Kohlenstoff beruhen, nicht den gewünschten Erfolg brachten, wurde eine Methode in flüssiger Phase zur Beschichtung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen erprobt. Entsprechend der Resultate des vorherigen Kapitels ist die Infiltration der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit einer Flüssigkeit, der Suspension aus Super P<sup>™</sup> Li und PVDF in NMP, ohne den Verlust ihrer zusammenhängenden Anordnung möglich. Infolgedessen wurde die Beschichtung der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit einer wässrigen Saccharose-Lösung untersucht, die auch die Infiltration der Nanodrahtzwischenräume der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen gewährleisten sollte. Saccharose findet bereits als Vorläufer für leitfähige Kohlenstoffadditive Anwendung und wird oftmals in Synthesen zugesetzt, um beispielsweise nanoskalige Kern-Schale-Partikel zu erzeugen.<sup>[182,187,188,190,191,238,239]</sup> So zeigen Kern-Schale-Partikel,



basierend auf  $\text{LiCoO}_2$ <sup>[191]</sup>,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ <sup>[190]</sup> und insbesondere  $\text{LiFePO}_4$ <sup>[188,238,239]</sup>, um bis zu 20 % erhöhte Kapazitäten bei stabilerem Zyklierungsverhalten in Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Saccharose. Neben diesen in der Literatur beschriebenen positiven Effekten auf die elektrische und ionische Leitfähigkeit, die Kapazität sowie das Zyklierungsverhalten war auch die adhäsiv wirkende Eigenschaft der wässrigen Saccharose-Lösung bei der Elektrodenpräparation von Vorteil. Die Adhäsion der mit Saccharose infiltrierten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und dem Stromableiter Kupfer war so ausgeprägt, dass sie zum Fixieren der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen auf dem Stromableiter als ausreichend eingestuft werden konnte. Folglich war kein weiteres bindendes Additiv zur Elektrodenpräparation nötig, sodass hierdurch eine binderfreie Methode zur Elektrodenherstellung zur Verfügung stand. Nach der Karbonisierung der so präparierten Elektrode, die zur Umwandlung der Saccharose in Kohlenstoff führen sollte, konnte von der Erzeugung eines Kompositmaterials aus  $\text{WO}_3$  und Kohlenstoff auf dem Stromableiter ausgegangen werden (Abbildung I-68).<sup>[182,187,240]</sup> Im Folgenden wird die Charakterisierung dieses  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, beginnend mit dem aus der Saccharose entstandenen Kohlenstoff, beschrieben.

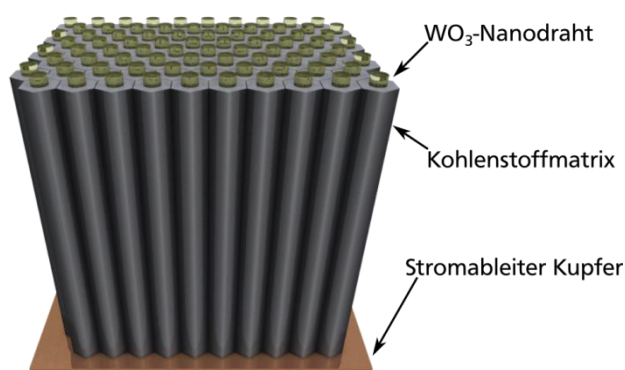


Abbildung I-68: Schematische Darstellung des gewünschten Aufbaus einer Elektrode auf Basis des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials.

#### I-2.4.1 Charakterisierung der karbonisierten Saccharose

Das durch die Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit wässriger Saccharose und anschließender Karbonsierung entstandene  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial sollte im Verlauf der Arbeit als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Zellen eingesetzt werden. Für dieses Ziel war es essenziell ein entsprechendes Massenverhältnis zwischen  $\text{WO}_3$  und Kohlenstoff einzustellen, da der Kohlenstoff primär zur Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit dienen sollte. Aus diesem Grund musste zunächst die Umwandlung der Saccharose zu Kohlenstoff unter Inertgasatmosphäre untersucht werden. Hierdurch war die resultierende Menge an Kohlenstoff nach der Karbonisierung der Saccharose zu bestimmen und die Einstellung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis möglich.

Die Untersuchung der Karbonisierung der Saccharose mittels TG-MS zeigt, dass die Zersetzung sowie die strukturelle Umwandlung der Saccharose ab einer Temperatur von 197 °C beginnen und über mehrere Schritte mit verschiedenen Geschwindigkeiten zu einem Massenverlust von 80 % bei 900 °C führen (Abbildung I-69 a)). So erfolgt ab der Schmelztemperatur von 197 °C eine schnelle Abnahme der Masse bis zu etwa 40 % Massenprozent bei einer Temperatur von 320 °C. Ursächlich für diesen Massenverlust ist die Dehydratisierung und Karbonisierung der Saccharose, was anhand der entstehenden Produkte  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  erkennbar ist. Im weiteren Verlauf der Thermogravimetrie der Saccharose

ist ein deutlich langsamerer und geringerer Massenverlust zu registrieren, der weiteren strukturellen Änderungen des Materials zugeordnet werden kann.<sup>[240]</sup>

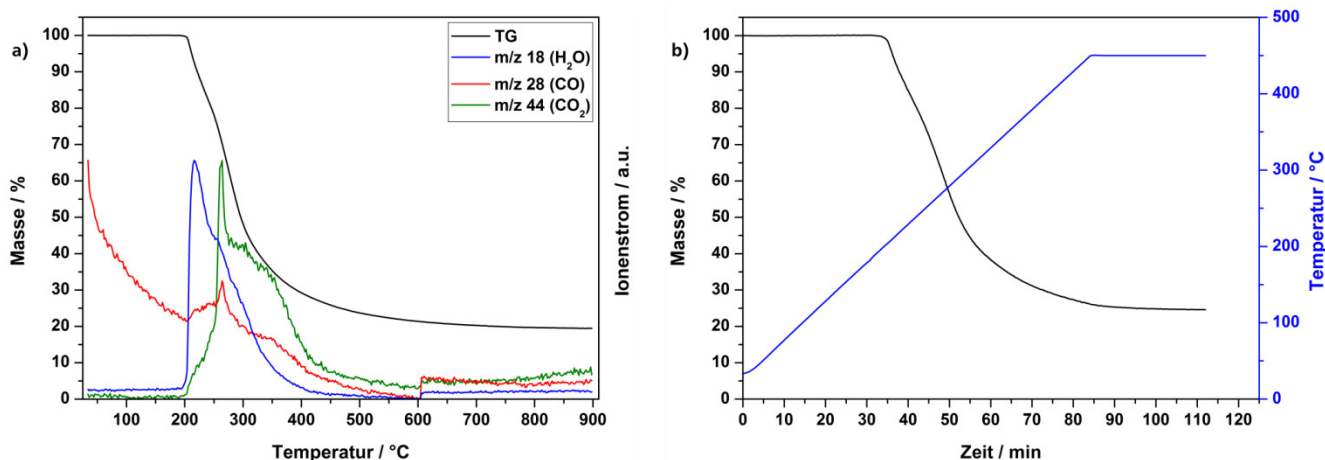


Abbildung I-69: TG-MS der verwendeten Saccharose unter Inertgasatmosphäre. a) zeigt den Massenverlust bei der Zersetzung der Saccharose bis zu 900 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min. Anhand von b) ist der Verlauf der Zersetzung unter isothermen Bedingungen bei 450 °C ersichtlich.

Ferner war in Hinblick auf die Anwendung der karbonisierten Saccharose als elektrisch leitfähiges Additiv und Binder relevant, dass der resultierende Kohlenstoff elektrisch leitfähig ist.<sup>[43,182]</sup> Infolgedessen wäre ein hoher Anteil  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs von Vorteil, da dieser eine bessere elektrische Leitfähigkeit gegenüber Kohlenstoff in  $sp^3$ -Hybridisierung aufweist.<sup>[241]</sup> Um dies zu erreichen, ist nach Möglichkeit eine hohe Temperatur zur Karbonisierung der Saccharose zu verwenden, sodass der Anteil des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs steigt.<sup>[242–244]</sup> Jedoch musste die Karbonisierung gleichzeitig die Präparation der Elektrode auf Basis der eingesetzten Metalloxide erlauben. Da neben den WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen auch eine Anwendung von MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen in Li-Ionen-Zellen zu erproben war (vgl. Abschnitt I-2.7), musste die Karbonisierung der infiltrierten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen unterhalb der Sublimationstemperatur von MoO<sub>3</sub> stattfinden. Infolge des möglichen Beginns der Sublimation von MoO<sub>3</sub> ab 500 °C, wurde eine Karbonisierungstemperatur von 450 °C, die sich in der Nähe der Kalzinierungstemperatur der Metalloxide befindet, gewählt.<sup>[141,245–247]</sup> Die nötige Zeit zur Karbonisierung der Saccharose bei 450 °C wurde durch eine isotherme TG-Messung ermittelt, sodass die zukünftige Karbonisierung infiltrierter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen möglichst materialschonend verlief (Abbildung I-69 b)). Die isotherme TG-Messung der Saccharose bei 450 °C zeigt, dass nach einer Zeit von zehn Minuten eine konstante Masse von 25 % der ursprünglich eingesetzten Substanzmenge erhalten wird (Abbildung I-69 b)). Folglich resultiert nach der Karbonisierung der Saccharose bei 450 °C für 10 min unter Ar-Atmosphäre ein Kohlenstoffmaterial, das 25 % der Masse der eingesetzten Saccharose aufweist. Dementsprechend wurde es durch die Verwendung der TG-MS möglich, das zur Elektrodenpräparation erforderliche Massenverhältnis des Aktivmaterials WO<sub>3</sub> zu Kohlenstoff einzustellen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der aus der Karbonisierung der Saccharose entstandene Kohlenstoff charakterisiert, um Information zur Kristallinität, Hybridisierung der Kohlenstoffatome sowie den elektrochemischen Eigenschaften und damit zur Eignung als elektrische leitfähige Komponente zu gewinnen.<sup>[248,249]</sup>

Anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms der karbonisierten Saccharose sind keine Reflexe zu erkennen, die auf das Vorliegen graphitischer Strukturen hinweisen (Abbildung I-70). Dies wird insbesondere durch den Vergleich mit der Referenz für Graphit (JCPDS-Kartenummer 41-1487) und den Reflexen bei  $2\theta = \sim 26^\circ$  sowie  $\sim 44^\circ$  deutlich. Folglich wird bei der Karbonisierung der Saccharose bei  $450^\circ\text{C}$  amorpher Kohlenstoff erhalten.

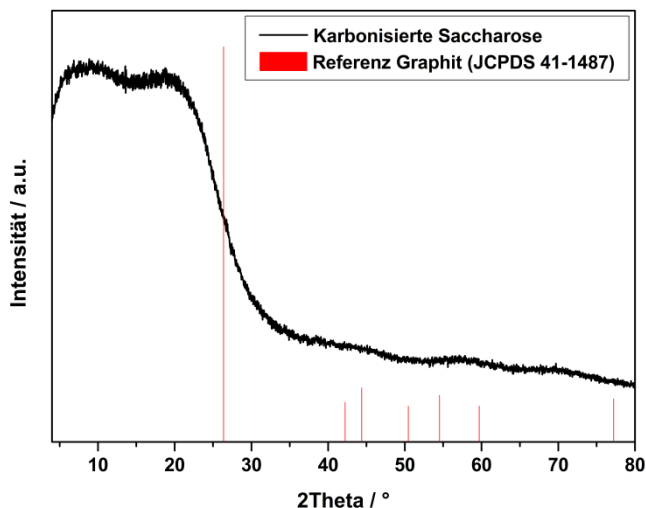


Abbildung I-70: Röntgenpulverdiffraktogramm der bei  $450^\circ\text{C}$  für 10 min unter Ar-Atmosphäre karbonisierten Saccharose.

Die TEM-Aufnahmen des Kohlenstoffs zeigen, dass aus der Karbonisierung der Saccharose ein amorpher, nicht-graphitischer Kohlenstoff entsteht (Abbildung I-71 a)-c)).

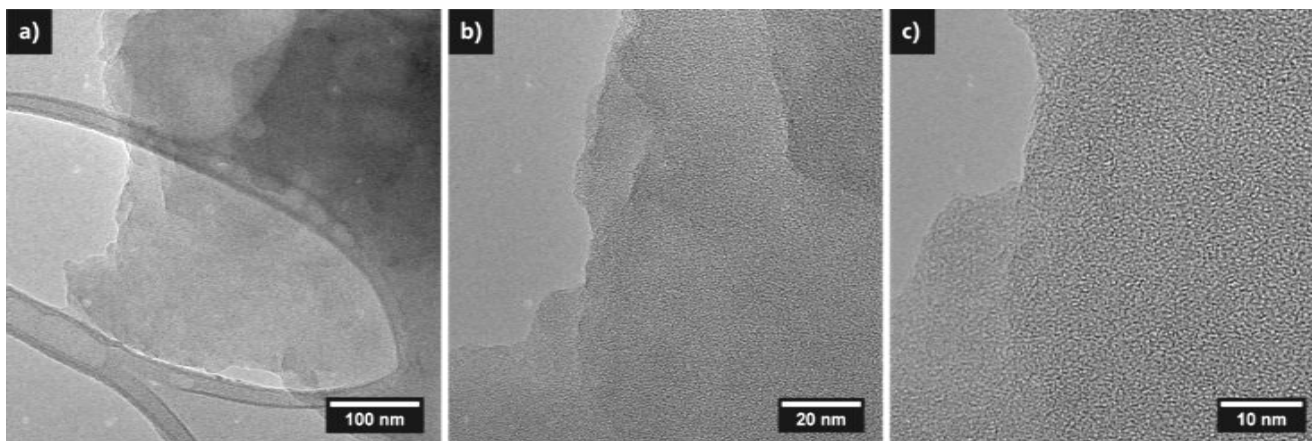


Abbildung I-71: TEM-Aufnahmen des amorphen Kohlenstoffs, der aus der Karbonisierung der Saccharose bei  $450^\circ\text{C}$  für 10 Minuten bei einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  entstand. a) bis c) zeigen den amorphen Kohlenstoff bei verschiedenen Vergrößerungen.

Die Beobachtungen, resultierend aus den XRD- sowie TEM-Untersuchungen, stimmen mit Daten aus der Literatur sehr gut überein, die selbst für Karbonisierungstemperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  die Bildung von amorphem Kohlenstoff aus Saccharose beschreiben, und deuten auf die Entstehung eines Hartkohlenstoffs hin.<sup>[68,240,248–251]</sup> Des Weiteren wird auch beim Einsatz anderer Syntheserouten, wie der hydrothermalen Karbonisierung<sup>[252]</sup> und bei der Erzeugung einer Kohlenstoffhülle um  $\text{LiCoO}_2$ <sup>[191]</sup> sowie  $\text{LiFePO}_4$ <sup>[253,254]</sup>, amorpher Kohlenstoff aus Sacchariden erhalten. Folglich sollte sich auch eine Erhöhung der Karbonisierungstemperatur oder ein Einfluss von Übergangsmetallen bei der Karbonisie-

rung nicht signifikant auf die Kristallinität des Kohlenstoffs auswirken.<sup>[255,256]</sup> Aus diesem Grund fand die Karbonisierung der Saccharose weiterhin bei einer Temperatur von 450 °C für 10 min unter Inertgasatmosphäre statt.

Die weitere Charakterisierung der karbonisierten Saccharose erfolgte mittels Raman-Spektroskopie, wodurch ein Raman-Spektrum mit zwei Banden bei 1348 und 1591 cm<sup>-1</sup> erhalten wurde (Abbildung I-72).

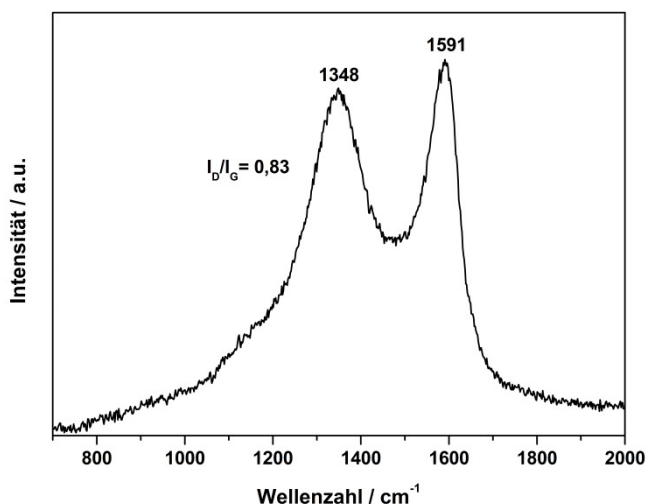


Abbildung I-72: Raman-Spektrum des Kohlenstoffs, der aus der Karbonisierung der Saccharose bei 450 °C für 10 min resultierte.

Die Bande bei einer Wellenzahl von 1591 cm<sup>-1</sup> ist der Schwingung in der Ebene einer Graphenschicht zuzuordnen, gibt den Anteil an graphitischem bzw. sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff wieder und wird als G-Bande bezeichnet.<sup>[251,257,258]</sup> Die G-Bande wird im Allgemeinen durch die Valenzschwingungen von sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen in Ketten und Ringen hervorgerufen, sodass die Existenz von Ringsystemen oder Kristallinität für den Nachweis von Kohlenstoff in sp<sup>2</sup>-Hybridisierung nicht unbedingt von Nöten ist.<sup>[241,243,257,259]</sup> Im Gegensatz dazu wird die Bande bei 1348 cm<sup>-1</sup> als D-Bande bezeichnet, ergibt sich durch die Ausdehnung sowie die Kontraktion der Kohlenstoff-Ringe (Atmungs-schwingung) und beschreibt Defekte innerhalb einer graphitischen Struktur.<sup>[257,259]</sup> Folglich kann durch das Verhältnis der Intensitäten von D- zu G-Bande ( $I_D/I_G$ ) das Maß der Ordnung bzw. Defekte des Materials in Bezug zu Graphit dargestellt werden. Somit entspräche ein niedriges  $I_D/I_G$ -Verhältnis einem höheren Grad an sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff und ginge mit der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einher. Dementsprechend wäre ein möglichst niedriges  $I_D/I_G$ -Verhältnis des Kohlenstoffs für die spätere Anwendung als leitfähiges Additiv in Lithium-Ionen-Zellen wünschenswert.<sup>[182,241,257,258]</sup> Erfolgt die Berechnung des  $I_D/I_G$ -Verhältnisses des erzeugten Kohlenstoffs, resultiert ein Wert von etwa 0,83, der mit Werten für karbonisierte Saccharose aus der Literatur im Bereich von 0,74 bis 1,1 übereinstimmt.<sup>[251,258]</sup> Zudem weist das ermittelte  $I_D/I_G$ -Verhältnis auf amorphen Kohlenstoff hin, der über entsprechende Anteile sp<sup>2</sup>-hybridisierter Einheiten verfügt, die seine generelle Eignung in Li-Ionen-Zellen andeuten.<sup>[191,251–253]</sup>

Anhand der Analyse des erzeugten Kohlenstoffs *via* XPS sind die Signale für Kohlenstoff C1s und Sauerstoff O1s zu erkennen (Abbildung I-73 a)).

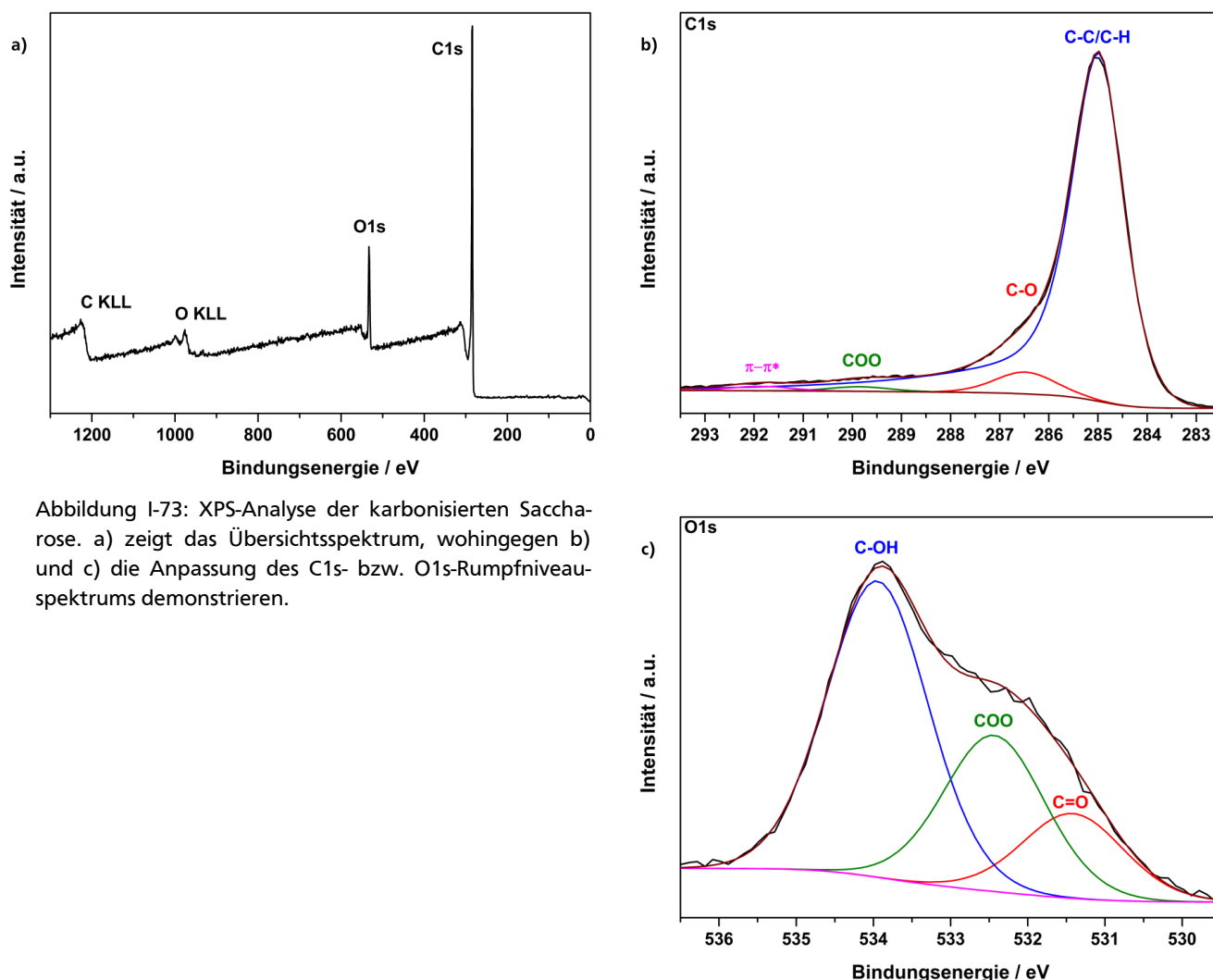


Abbildung I-73: XPS-Analyse der karbonisierten Saccharose. a) zeigt das Übersichtsspektrum, wohingegen b) und c) die Anpassung des C1s- bzw. O1s-Rumpfniveauspektrums demonstrieren.

Die Auswertung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Signale erfolgt durch die Kalibrierung der Bindungsenergien nach üblichem Schema, auf Basis des C1s-Signals für C-H-Bindungen bei 285,0 eV sowie durch die Entfaltung der Rumpfniveaus und Anpassung durch Voigt-Profile (Abbildung I-73).<sup>[260–264]</sup> Die Anpassung des C1s-Rumpfniveaus führt zu vier Komponenten, deren Maxima sich bei 285,0, 286,5, 289,8 und 291,8 eV befinden (Abbildung I-73 b)). Diese sind C-C/C-H-, C-O-, COO-Spezies sowie einem  $\pi-\pi^*$ -Satelliten zuzuordnen, was mit Ergebnissen anderer karbonisierter Kohlenstoffe bzw. Saccharide übereinstimmt.<sup>[260–265]</sup> Somit ergibt sich aus der Karbonisierung der Saccharose ein Kohlenstoff, der aus einer Mischung an  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Dies resultiert aus der Position der C-C-Komponente, die bei 285,0 eV und damit zwischen den Signalen der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in Graphit mit 284,4 eV und denen von Diamant mit  $sp^3$ -Hybridisierung bei 285,5 eV liegt.<sup>[261,263,264,266]</sup> Unter Berücksichtigung des zugeordneten  $\pi-\pi^*$ -shake-up Satelliten, der auf aromatische bzw. konjugierte Systeme hinweist und der für andere karbonisierte, in der Literatur beschriebene (Poly-)Saccharide nicht ermittelt wurde, sollte von einem höheren Maß an  $sp^2$ -Hybridisierung im analysierten Kohlenstoff ausgegangen werden.<sup>[252,260,263,265,267]</sup> Infolge der Anpassung des O1s-Rumpfniveauspektrums ergeben sich drei Signale bei 531,4, 532,4 und 533,9 eV, die in



Übereinstimmung zum C1s-Rumpfniveauspektrum Carbonyl-, Carboxyl- sowie Hydroxyl-Funktionalitäten zuzuweisen sind (Abbildung I-73 c)).<sup>[252,262,263,265,268]</sup> Insgesamt lässt sich durch den Vergleich der Integrale des C1s- und O1s-Spektrums ein Sauerstoffanteil von etwa 11 % im charakterisierten Kohlenstoff ermitteln.

Da durch die verwendeten Charakterisierungsmethoden von einem Kohlenstoff mit  $sp^2$ -Hydrisierung auszugehen war, sollte die karbonisierte Saccharose über elektrische Leitfähigkeit verfügen und als leitfähiges Additiv in Li-Ionen-Zellen einsetzbar sein.<sup>[182,241]</sup> Hierbei muss berücksichtigt werden, dass Kohlenstoffmaterialien nicht ausschließlich durch den Mechanismus der (De-)Interkalation mit Li-Ionen wechselwirken können (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[20,68,79]</sup> So besitzen auch amorphe Kohlenstoffmaterialien die Möglichkeit Li-Ionen unter anderem in der Nähe von Wasserstoffatomen durch eine Li·C·H-Wechselwirkung zu binden. Des Weiteren ist die Adsorption von Li-Ionen sowohl auf beiden Seiten von Graphenschichten als auch durch die Mikroporen innerhalb der Kohlenstoffstruktur, die auf Grundlage eines Stapeleffekts der Graphenschichten entstehen können, möglich („house of cards“- bzw. „falling cards“-Modell; vgl. Abbildung I-24, S. 27).<sup>[68,79,82,83]</sup> Im Folgenden war zu untersuchen, ob der generierte amorphe Kohlenstoff, der aus der Karbonisierung der Saccharose hervorging und bei dem es sich um einen Hartkohlenstoff handeln sollte, eine eigene Kapazität im Einsatz als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Zellen aufweist.<sup>[248,249]</sup> Dazu wurde Kupferfolie als Stromableiter mit einer zehn gewichtsprozentigen Saccharose-Lösung bestrichen, getrocknet, die Saccharose bei 450 °C für 10 min unter Ar-Atmosphäre karbonisiert und die resultierende Elektrode elektrochemisch untersucht.

Das Cyclovoltammogramm der karbonisierten Saccharose zeigt im ersten Zyklus während der Reduktion im kathodischen Ast sowohl ein breites Signal im Bereich von 1,2 bis ungefähr 0,4 V als auch ein Signal unterhalb einer Spannung von 0,2 V (Abbildung I-74).

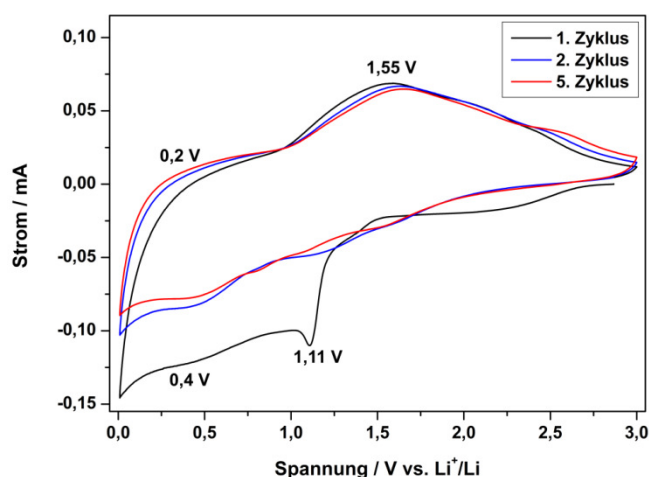


Abbildung I-74: Cyclovoltammogramm der karbonisierten Saccharose im Spannungsbereich von 0,01-3 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200  $\mu\text{V/s}$ .

Das breite Signal, beginnend mit einem Maximum bei 1,11 V im ersten Zyklus, weist einerseits auf potenzielle Nebenreaktionen, wie die Bindung von Li-Ionen an funktionelle Gruppen der Kohlenstoff-Oberfläche hin. Andererseits lässt sich dieses Signal, dessen Intensität im zweiten Zyklus deutlich reduziert ist, insbesondere auf die Bildung der SEI zurückführen.<sup>[269-271]</sup> Demgegenüber tritt unterhalb einer Spannung von 0,2 V üblicherweise sowohl die reversible Interkalation und Adsorption von Li-Ionen in oder an Graphenschichten als auch in mögliche Kavitäten, erzeugt durch Stapeleffekte der Graphenschichten, auf.<sup>[79,269-271]</sup> Der Oxidationsprozess bis zu einer Spannung von ca. 1 V im ano-



dischen Ast repräsentiert die Deinterkalation sowie die Freisetzung adsorbierter Li-Ionen von den Graphenschichten des Kohlenstoffmaterials.<sup>[269,270,272]</sup> Das breite Signal im Spannungsbereich von 1 bis 2,5 V mit einem Maximum im Bereich von 1,55 V resultiert hingegen aus der Freisetzung der Li-Ionen aus den Li·C·H-Bindungen und Kavitäten des Kohlenstoffmaterials.<sup>[269–271]</sup> Insgesamt deuten die geringen Ströme der Redoxprozesse auf eine relativ geringe Kapazität des Materials hin.<sup>[271]</sup>

Die galvanostatische Zyklisierung des Kohlenstoffs wurde bei Raten von C/20 und C/10 in Bezug auf die theoretische Kapazität von Graphit (372 mAh/g) durchgeführt.<sup>[68,269]</sup> Zudem wurde der Einsatz der karbonisierten Saccharose als leitfähiges Additiv simuliert, in dem der Kohlenstoff mit der C-Rate geladen und entladen wurde, die er auch im Kompositmaterial mit WO<sub>3</sub> erfahren würde. Dementsprechend sollte sich der kapazitative Anteil des Kohlenstoffs im WO<sub>3</sub>/C-Komposit ermitteln lassen (Abbildung I-75).

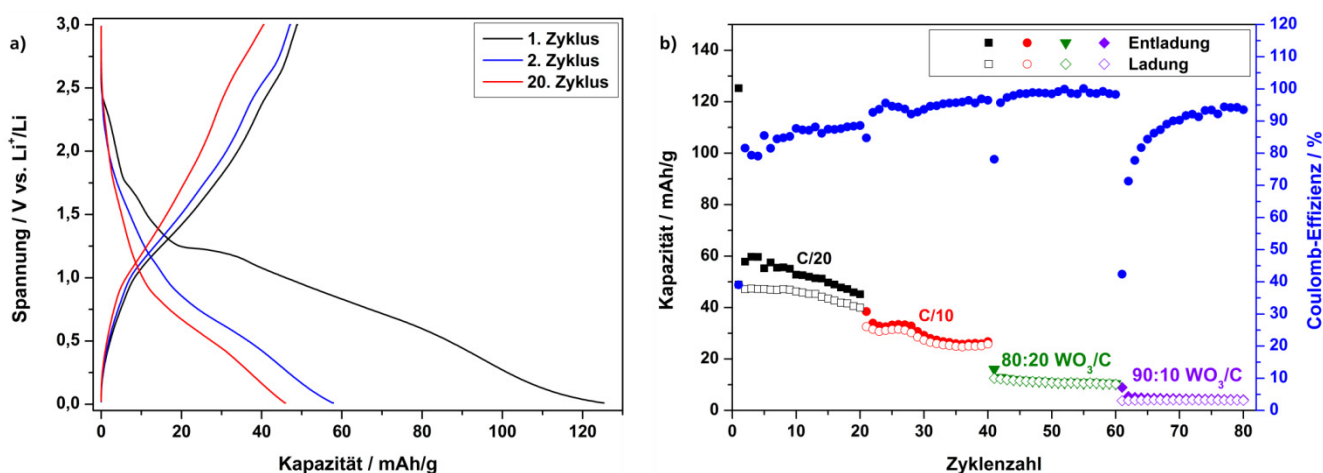


Abbildung I-75: Entlade-Ladekurven der karbonisierten Saccharose bei einer C-Rate von C/20 (a)). b) zeigt das Zyklisierungsverhalten der karbonisierten Saccharose bei C-Raten von C/20, C/10 und die Simulation im Einsatz als Binder und leitfähigem Additiv in Li-Ionen-Zellen mit dem WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial.

Anhand der ersten Entladekurve der karbonisierten Saccharose sind zwei Plateaus bei Spannungen von 1,7 und 1,2 V zu erkennen, die sowohl auf die Bildung der SEI als auch die irreversible Bindung von Li-Ionen an funktionelle Gruppen und Kavitäten des Kohlenstoffmaterials zurückzuführen sein können (Abbildung I-75 a)).<sup>[1,248,249,269–271]</sup> Die nahezu lineare Verringerung der Spannung im weiteren Verlauf der Entladung, resultiert in einer Entladekapazität von 125 mAh/g und kann insbesondere unterhalb von 0,5 V durch die Bindung und gegebenenfalls durch die Adsorption von Li-Ionen an die Oberfläche von Graphenschichten zu erklären sein.<sup>[79,248,249,269,272]</sup> Der zweite Zyklus, in dem die Plateaus bei 1,7 und 1,2 V nicht mehr ersichtlich sind, ergibt eine Entladekapazität von 58 mAh/g (Abbildung I-75 a)). Dies entspricht einem Kapazitätsverlust von 54 % vergleichend zu Zyklus 1 und verdeutlicht nochmals die SEI-Bildung und die irreversible Bindung von Li-Ionen im ersten Zyklus.<sup>[20,68,79]</sup> Des Weiteren lassen sich anhand der Entlade-Ladekurven, deren Profil mit dem Typ der Li-Ionen-Bindung korreliert, Informationen zur Art des Kohlenstoffmaterials gewinnen (Abbildung I-75 a) und Abbildung I-76).<sup>[20,68,79]</sup> Wird das Entladeprofil der karbonisierten Saccharose mit dem eines graphitischen Kohlenstoffs verglichen, lassen sich keine typischen Anzeichen für die Interkalation von Li-Ionen zwischen die Graphenschichten erkennen. Hierzu müsste ein stufenartiger Spannungsverlauf unterhalb von 0,3 V über ein ausgedehntes Plateau zu beobachten sein, der der schrittweisen Interkalation der Li-Ionen zwischen die Graphenschichten graphitischer Kohlenstoffe entspricht (Abbildung I-76 a)).<sup>[68,79,269]</sup> Im Gegensatz

dazu ist die Ähnlichkeit zwischen den Entladekurven der karbonisierten Saccharose und eines amorphen Kohlenstoffs in Abbildung I-76 b) ersichtlich. Demnach weist der Kurvenverlauf der karbonisierten Saccharose auf eine Li-Ionen-Bindung an der Oberfläche respektive Defektstellen der Graphenschichten oder die Adsorption bei niedrigen Spannungen hin.<sup>[68,79,248,249]</sup>

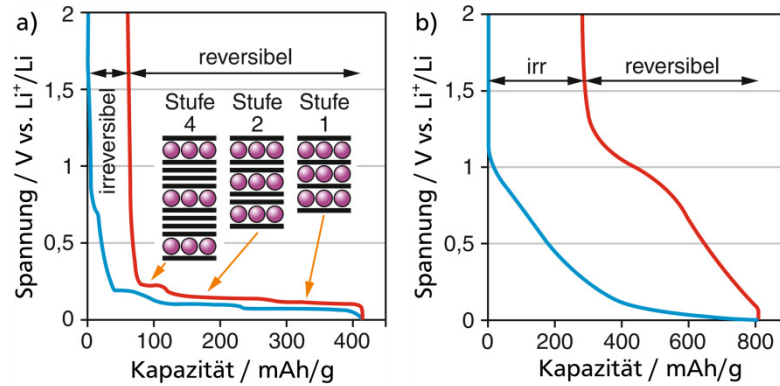


Abbildung I-76: Entlade-Ladekurven von Graphit (a) und einem nicht graphitischen, amorphen Kohlenstoff (b)). Für Graphit ist eine stufenweise Interkalation der Li-Ionen zwischen die einzelnen Graphenschichten unterhalb einer Spannung von 0,25 V zu beobachten. Beginnend mit der Besetzung von jeder 4. Graphenschicht (Stufe 4) durch Li-Ionen, erfolgt die Besetzung jeder 2. Schicht und letztlich die vollständige Interkalation der Li-Ionen zu  $\text{LiC}_6$  (Stufe 1). Im Gegensatz dazu zeigt die Entlade-Ladekurve amorpher Kohlenstoffe einen anderen Kurvenverlauf, der auf der anfänglichen Interkalation von Li-Ionen in geordnete Bereiche des Kohlenstoffs basiert. Anschließend erfolgt die Bindung der Li-Ionen bei geringeren Spannungen beispielsweise durch Adsorption.<sup>[2,68,79]</sup>

Aufgrund der Entladekapazitäten von 125 mAh/g im ersten und 45 mAh/g nach 20 Zyklen bei einer C-Rate von C/20 ist die Interaktion des erzeugten Kohlenstoffs mit Li-Ionen unabhängig vom Mechanismus als gering einzustufen. Dies wird insbesondere durch den Vergleich mit Literaturdaten anderer nicht-graphitischer Kohlenstoffmaterialien und karbonisierter Saccharose deutlich, die ähnliche Entlade-Ladeprofile besitzen, aber Kapazitäten im Bereich von 400-800 mAh/g aufweisen können.<sup>[248,269–271]</sup> Dieser Vergleich wird noch drastischer, sobald eine erhöhte C-Rate bei der Zyklisierung der karbonisierten Saccharose zur Anwendung kommt (Abbildung I-75 b)). Es resultiert eine Entladekapazität von 27 mAh/g bei einer C-Rate von C/10, die nochmals sinkt, falls eine C-Rate zur Simulation des Kompositmaterials aus  $\text{WO}_3$  und Kohlenstoff verwendet wird. So würde eine Lade- und Entladerate, die beim Kompositmaterial mit dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 80:20 zum Einsatz käme, zu einer Kapazität von 10 mAh/g führen. Folglich sollte bei der verwendeten Karbonisierungstemperatur von 450 °C zur Erzeugung des Kompositmaterials der kapazitative Anteil des Kohlenstoffs zu vernachlässigen sein, sodass das reale Leistungspotential der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte demonstriert werden würde.

### I-2.4.2 Darstellung und Charakterisierung des $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials

Basierend auf der Charakterisierung der karbonisierten Saccharose konnte nun sowohl die Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit Saccharose-Lösung als auch die Karbonisierung der infiltrierten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen erfolgen, sodass die Darstellung eines Kompositmaterials bestehend aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und einem elektrisch leitfähigen Kohlenstoff zu untersuchen war. Um bei diesem Prozess einen möglichen Einfluss des  $\text{WO}_3$  auf die Karbonisierung der Saccharose ausschließen zu können, wurde als erstes eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt.<sup>[273,274]</sup> Diese sollte bei gegebenem Einfluss des  $\text{WO}_3$  auf die Karbonisierung der Saccharose eine Änderung des Massenverlusts der Saccharose, die zur Einstellung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnisses des Kompositmaterials entscheidend wäre, detektieren. Dementsprechend wurde eine Mischung aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und Saccharose in Wasser erzeugt, deren Zusammensetzung auf den Resultaten der TG der Saccharose beruhte und zu einem Massenverhältnis von  $\text{WO}_3$  zu Kohlenstoff von 80:20 nach der Karbonisierung führen sollte.

Die Untersuchung dieser Mischung mittels TG-MS zeigt den Beginn des Massenverlusts ab etwa 150 °C, der auf die Zersetzung und strukturelle Umformung der Saccharose durch Dehydratisierung schließen lässt (Abbildung I-77 a)).<sup>[240]</sup> Dies ist sowohl durch das Zersetzungsprodukt  $\text{H}_2\text{O}$  als auch durch die TG von  $\text{WO}_3$ , die über den gewählten Temperaturbereich keinen signifikanten Massenverlust aufweist, zu begründen (Abbildung I-77 b)). Die weitere Verringerung der Masse der  $\text{WO}_3$ /Saccharose-Mischung verläuft bis zu einer Temperatur von ungefähr 320 °C nahezu linear, findet im Anschluss langsamer statt und resultiert in einer Restmasse von 56 % bei 800 °C. Dieser Massenverlust ist auf die Freisetzung von CO und  $\text{CO}_2$  bei der Karbonisierung der  $\text{WO}_3$ /Saccharose-Mischung zurückzuführen (Abbildung I-77 a)).<sup>[240]</sup>

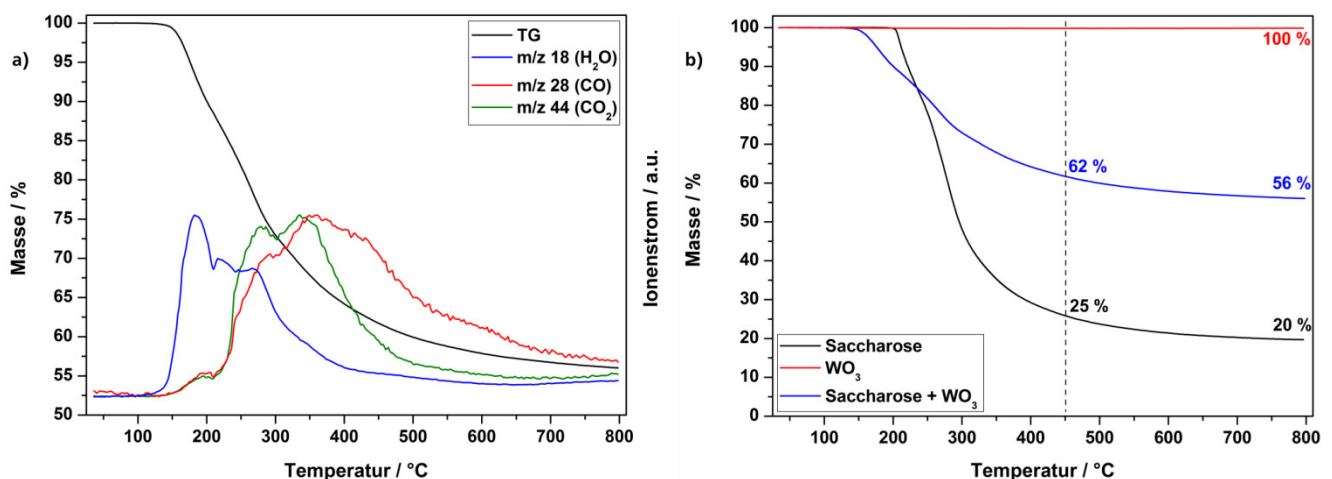


Abbildung I-77: TG-MS des erzeugten Gemisches aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und Saccharose unter Ar-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 °C/min sowie gekoppelter Massenspektrometrie (a)). b) zeigt vergleichend den Massenverlust von Saccharose,  $\text{WO}_3$  und dem Gemisch aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und Saccharose. Die gestrichelte Linie hebt den Massenverlust bei 450 °C hervor.

Um den möglichen Einfluss des  $\text{WO}_3$  auf die Karbonisierung der Saccharose zu ermitteln, fand die Berechnung der theoretischen Restmasse der Mischung aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und Saccharose nach ihrer Karbonisierung statt. Dies erfolgte unter der Annahme, dass die Masse der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen bis zur gewählten Temperatur von 800 °C konstant ist und die Zersetzung der

Saccharose zu einem Massenverlust von 80 % führt (Abbildung I-77 b), rote und schwarze Kurve). Hieraus resultierend sollte die Restmasse der Mischung nach der Karbonisierung 60 % betragen, was mit Hilfe einer Berechnung, auf Basis bisheriger TG-Daten, nachzuvollziehen ist. Wird zur Erzeugung der  $\text{WO}_3$ /Saccharose-Mischung 1 mg der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen verwendet, sollte entsprechend der Zersetzung der Saccharose, auch 1 mg Saccharose für ein  $\text{WO}_3$ /C-Massenverhältnis von 80:20 eingesetzt werden. Erfolgt die Zersetzung der Saccharose ohne die Beeinflussung durch die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, sollten nach der Karbonisierung 20 % der Saccharose in Form von Kohlenstoff vorliegen (Abbildung I-77 b)). Dies würde letztlich 1,2 mg des Kompositmaterials aus  $\text{WO}_3$  und Kohlenstoff sowie einer Restmasse von 60 % entsprechen. Folglich beträgt die Massendifferenz zwischen der theoretisch kalkulierten und der experimentell ermittelten Restmasse der Mischung aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und Saccharose nach der Karbonisierung ca. 4 %. Demnach sollte eine Beeinflussung der Karbonisierung der Saccharose durch die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zu vernachlässigen sein, auch wenn eine frühere Zersetzung der Saccharose innerhalb des Gemisches mit  $\text{WO}_3$  zu beobachten ist (Abbildung I-77 b)). Die Vernachlässigung des Effekts der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen auf die Karbonisierung der Saccharose unterstützend, wird die Massendifferenz zwischen der experimentellen und theoretischen Restmasse bei 450 °C herangezogen. Bei dieser Temperatur, die im späteren Verlauf der Arbeit zur Erzeugung des  $\text{WO}_3$ /C-Kompositmaterials eingesetzt werden soll, ergibt sich eine experimentelle Restmasse der Mischung von 62 % (Abbildung I-77 b)). Demgegenüber kann auf Basis reiner Saccharose, eine theoretische Restmasse von 62,5 % für eine Temperatur von 450 °C ermittelt werden. Infolgedessen beträgt die Massendifferenz zwischen der experimentellen und theoretischen Restmasse 0,5 %, sodass ein Effekt der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen auf die Zersetzung der Saccharose anhand der TG auszuschließen sein sollte.

Zur Herstellung eines Kompositmaterials aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und Kohlenstoff wurde Kupferfolie, welche als Stromableiter in der Li-Ionen-Zelle dient, mit der entsprechenden Menge an wässriger Saccharose-Lösung bestrichen. Darauf wurden die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen so aufgebracht, dass die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen möglichst vollständig infiltriert wurden und nach der Karbonisierung ein  $\text{WO}_3$ -zu-Kohlenstoff-Massenverhältnis von 80:20 zu erhalten war. Nach der Karbonisierung der Elektrode bei 450 °C für 10 min in Ar-Atmosphäre war die Verfärbung des aufgetragenen  $\text{WO}_3$  vom charakteristischen gelb zu grau zu beobachten. Dies ließ vermuten, dass eine Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit der Saccharose-Lösung und die Umwandlung zu Kohlenstoff erfolgten.

Anhand der REM-Aufnahmen des Kompositmaterials zeigt sich, dass die Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen durch die Saccharose-Lösung unter Erhalt der vertikalen Anordnung und der zusammenhängenden Struktur erfolgt (Abbildung I-78 a), b)). Dementsprechend sind die Dimensionen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte durch eine Länge von 10-14  $\mu\text{m}$  und einen Durchmesser von rund 100 nm gekennzeichnet. Jedoch ist das geringe Schrumpfen der zusammenhängenden, angeordneten Architektur der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte nach der Infiltration zu beobachten (Abbildung I-78 a)). Dieses Schrumpfen ist auf das Eindringen der Saccharose-Lösung in die Nanodrahtzwischenräume und die anschließende Trocknung der infiltrierten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zurückzuführen. Die Kapillarkräfte, die beim Verdampfen des Lösungsmittels während der Trocknung erzeugt werden, ziehen die angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zusammen und verursachen letztlich das Schrumpfen der Nanodrahtarchitektur.<sup>[212]</sup> Des Weiteren ist die erfolgreiche Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen durch das zusätzliche Material zwischen den einzelnen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten erkennbar und kann durch den Vergleich mit den unbeschichteten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen nochmals verdeutlicht werden (Abbildung I-78 b)-e)).



Somit ist von der Bildung einer Kohlenstoffmatrix um die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte sowie der Entstehung des Kompositmaterials auszugehen.

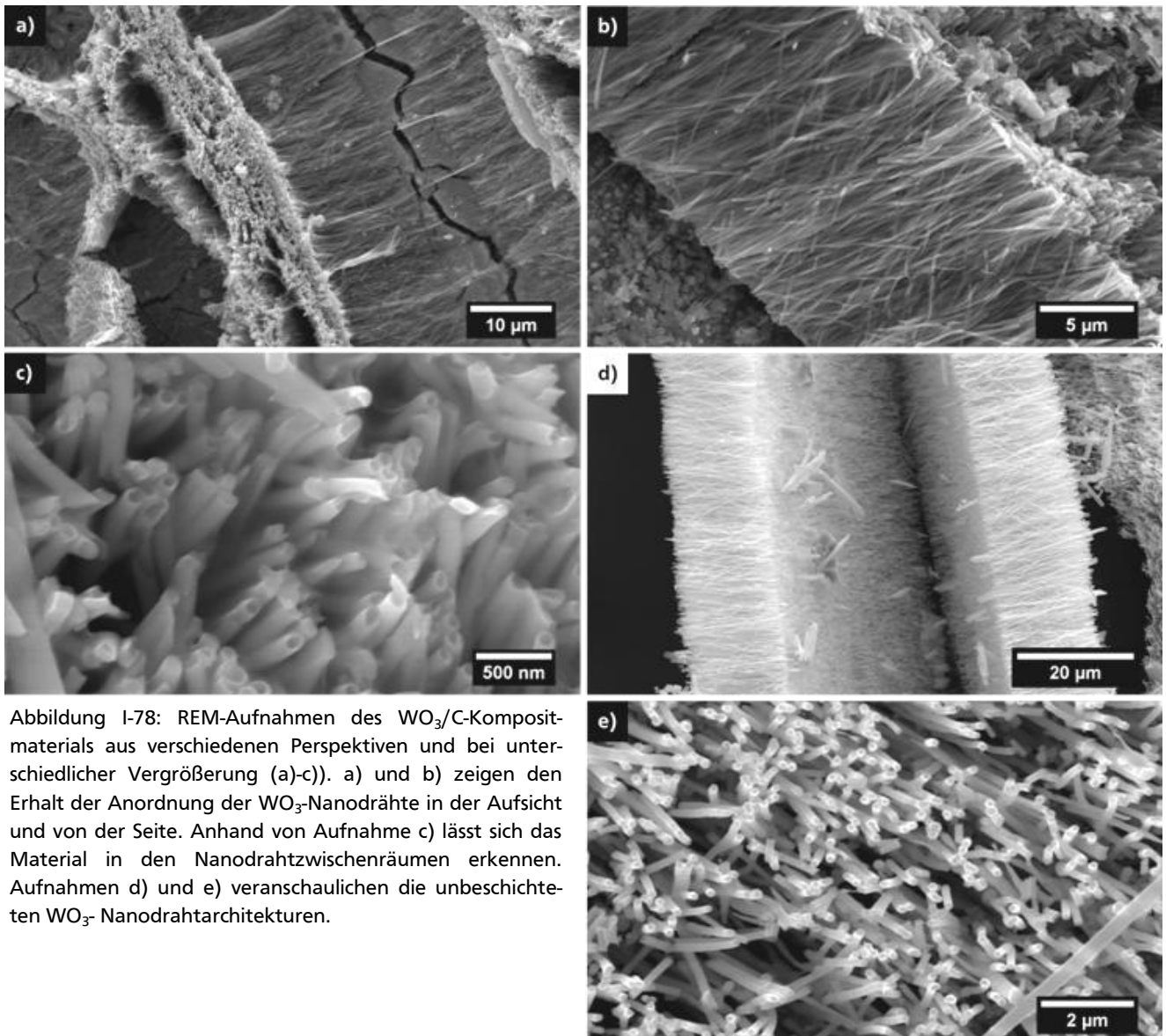


Abbildung I-78: REM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials aus verschiedenen Perspektiven und bei unterschiedlicher Vergrößerung (a)-c)). a) und b) zeigen den Erhalt der Anordnung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte in der Aufsicht und von der Seite. Anhand von Aufnahme c) lässt sich das Material in den Nanodrahtzwischenräumen erkennen. Aufnahmen d) und e) veranschaulichen die unbeschichteten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen.

Die Analyse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials mittels TEM belegt die erfolgreiche Beschichtung der Nanodrahtarchitekturen mit Kohlenstoff (Abbildung I-79). Wird die Dimension der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte vor und nach der Beschichtung miteinander verglichen, sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar, sodass der Durchmesser der kristallinen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte in etwa 100 nm beträgt (Abbildung I-79 a), c)). Demgegenüber hat sich die amorphe Schicht rund um die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte durch den Infiltrationsprozess der Nanodrahtarchitekturen von 5 nm auf eine Stärke von 15 nm vergrößert. Zudem ist zu beobachten, dass die amorphe Hülle in einen größeren amorphen, zusammenhängenden Abschnitt des Materials übergeht (Abbildung I-79 b)). Insgesamt kann also im Vergleich zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, den  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und der karbonisierten Saccharose, kein Unterschied zum Kompositmaterial bezüglich der Kristallinität festgestellt werden.



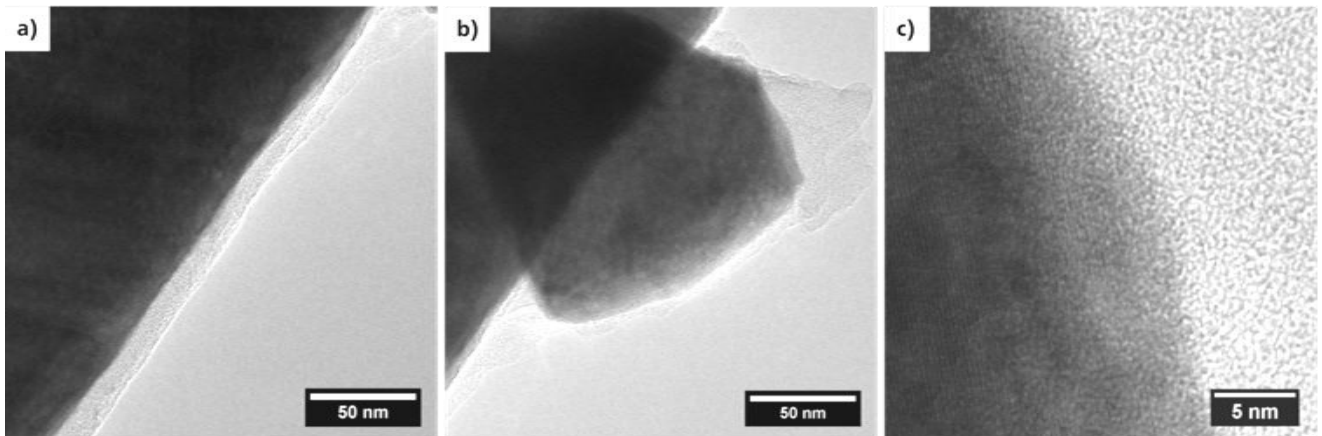


Abbildung I-79: TEM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposits anhand eines einzelnen Nanodrahts des Kompositmaterials bei verschiedenen Vergrößerungen (a)-c)).

Anhand des Raman-Spektrums des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials zeigt sich, dass die Karbonisierung der mit Saccharose infiltrierten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen keine signifikanten Auswirkungen auf die Bandenposition und relative Bandenintensität gegenüber den Ausgangsmaterialien hat (Abbildung I-80). Dementsprechend können die Banden bei 183, 258 und 325  $\text{cm}^{-1}$  den Gitterschwingungen der kristallinen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte sowie der W-O-W-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Daraus folgend sind die Banden bei Wellenzahlen von 699 und 803  $\text{cm}^{-1}$  den W-O-W-Valenzschwingungen zuzuweisen.<sup>[226,227]</sup> Wird das Raman-Spektrum des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei höheren Wellenzahlen betrachtet, sind weitere Banden bei 1350 sowie 1589  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachten, die im Falle der unbeschichteten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte nicht zu erkennen sind. Dies ist auf die erfolgreiche Bildung der Kohlenstoffmatrix um die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zurückzuführen, da die Banden bei 1350 sowie 1589  $\text{cm}^{-1}$  der D- und G-Bande des Kohlenstoffs zuzuordnen sind.<sup>[251,259]</sup> Neben den ähnlichen Bandenpositionen des Kohlenstoffs im Kompositmaterial gegenüber der karbonisierten Saccharose sind auch nahezu identische  $I_D/I_G$ -Verhältnisse von 0,84 zu 0,83 für Komposit bzw. karbonisierte Saccharose zu ermitteln. Damit sollten beide Kohlenstoffe über ein ähnliches Maß an Defekten bzw.  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome verfügen.<sup>[257,259]</sup>

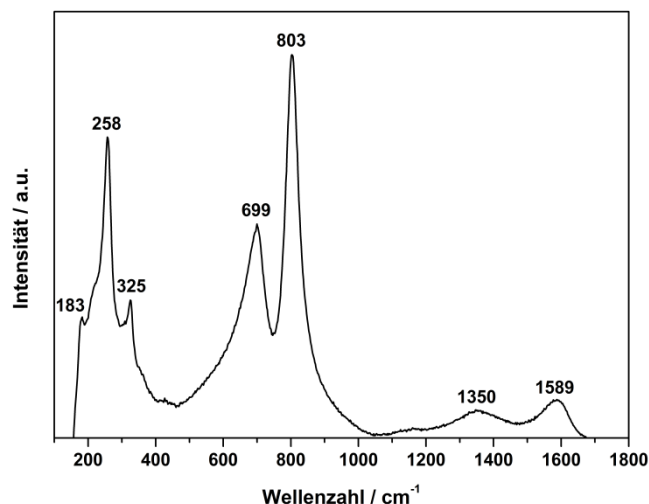


Abbildung I-80: Raman-Spektrum des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, das sowohl die charakteristischen Banden des  $\text{WO}_3$  zwischen 180 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  als auch die D- und G-Bande des Kohlenstoffs erkennen lässt.

Anhand des Übersichtsspektrums der XPS-Analyse des erzeugten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials lassen sich Signale der Elemente Wolfram (W4f, W4d), Kohlenstoff (C1s) und Sauerstoff (O1s) erkennen, deren Bindungsenergien auf Basis des C1s-Signals für C-H-Bindungen bei 285,0 eV kalibriert wurden (Abbildung I-81 a)). Beginnend mit der Betrachtung der W4f-Rumpfniveaus des Wolframs im  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial, zeigt sich die Aufspaltung des W4f-Rumpfniveauspektrums aufgrund einer Spin-Bahn-Kopplung in zwei Signale (Abbildung I-81 b)). Die Anpassung der Messdaten mittels Voigt-Profilen erfolgte durch ein einziges Spin-Bahn-Dublett, dessen Maxima sich bei Bindungsenergien von 35,9 und 38,0 eV befinden, den  $\text{W}4f_{7/2}$ - bzw.  $\text{W}4f_{5/2}$ -Rumpfniveaus zugeordnet werden können und über die für  $\text{WO}_3$  typische Energiedifferenz von 2,1 eV verfügen.<sup>[231,275,276]</sup> Folglich liegen die Wolfram-atome ausschließlich in der Oxidationsstufe +6 vor, was mit der Analyse der unbeschichteten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen übereinstimmt. Ein Effekt der Umsetzung der Saccharose zu Kohlenstoff während der Karbonisierung auf die Oxidationsstufe des Wolframs ist somit auszuschließen.

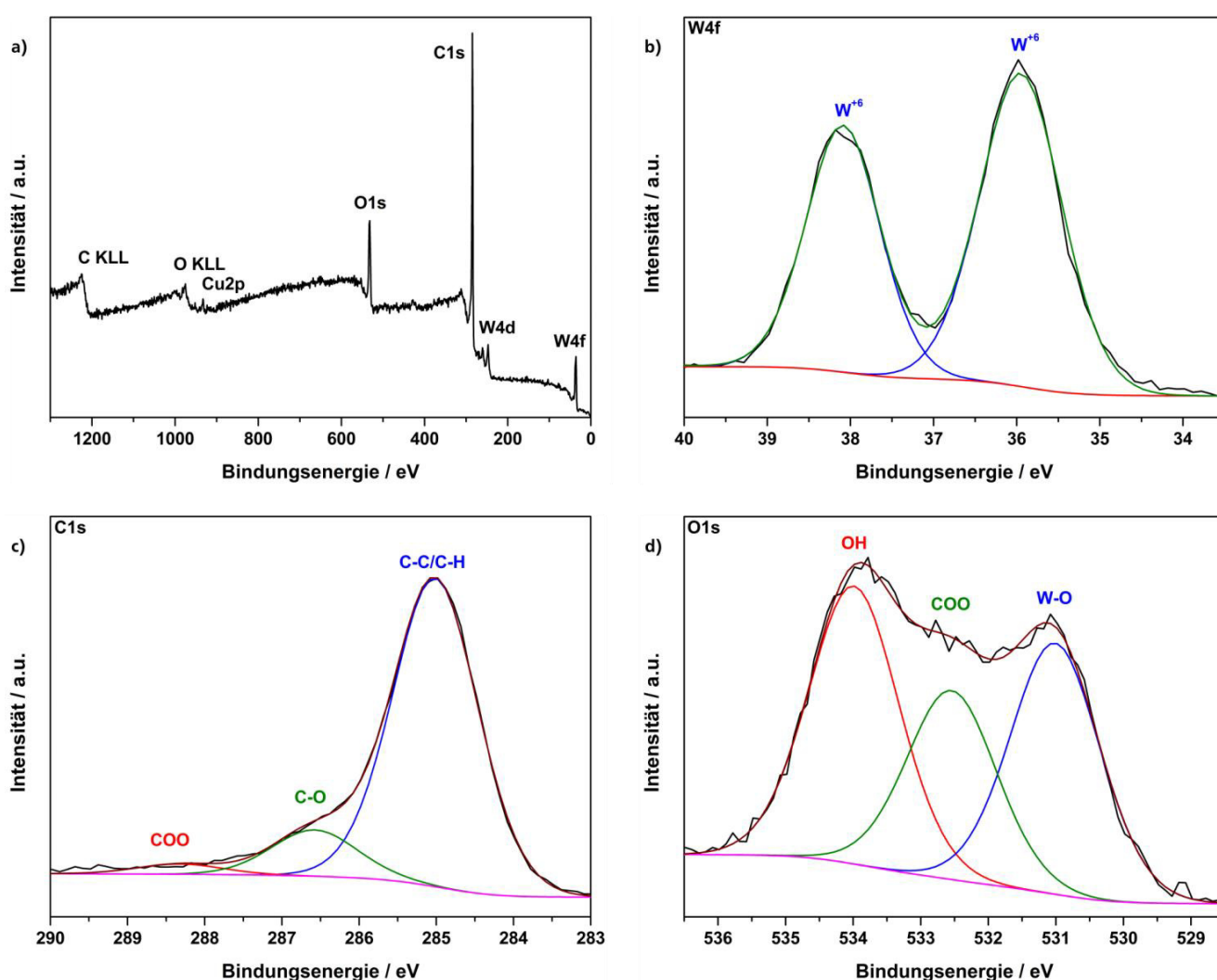


Abbildung I-81: XPS-Analyse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials. a) zeigt das Übersichtsspektrum des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials. Anhand von b), c) und d) sind die W4f-, C1s- bzw. O1s-Rumpfniveauspektren mit den aus der Anpassung resultierenden Komponenten demonstriert.

Die Anpassung des Kohlenstoff C1s-Rumpfniveauspektrums ist durch drei Komponenten mit Maxima bei Bindungsenergien von 285,0, 286,6 sowie 288,3 eV möglich (Abbildung I-81 c)). Das Signal des angepassten C1s-Rumpfniveauspektrums bei 285,0 eV kann C-C- bzw. C-H-Bindungen zugewiesen

werden, sodass Kohlenstoffatome sowohl in  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegen. Dies geht aus der Position des Signals von 285,0 eV hervor, dass sich zwischen den rein  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Materialien Graphit (284,4 eV) und Diamant (285,5 eV) befindet. Zudem lässt sich durch den Vergleich mit der karbonisierten Saccharose, deren Signal für C-C-Spezies auch bei 285,0 eV liegt, möglicherweise auf einen erhöhten Anteil an  $sp^2$ -Hybridisierung schließen.<sup>[260,261,263]</sup> Die weiteren Signale des C1s-Rumpfniveauspektrums bei 286,6 sowie 288,3 eV können C-O- sowie COO-Funktionalitäten zugeordnet werden, was auch mit dem C1s-Rumpfniveauspektrum der karbonisierten Saccharose übereinstimmt.<sup>[252,262]</sup> Ferner kann durch die Auswertung des O1s-Rumpfniveauspektrums, das sich mit Hilfe dreier Komponenten anpassen lässt, die Zuordnung der C1s-Signale bestätigt werden (Abbildung I-81 d)). Die ermittelten Maxima bei 530,9, 532,5 und 534,0 entsprechen W-O-Bindungen und Carboxyl-, respektive Hydroxyl-Gruppen.<sup>[228,231,260–263]</sup> Folglich ist die Auswertung des  $WO_3/C$ -Kompositmaterials sehr gut mit der XPS-Analyse der  $WO_3$ -Nanodrahtarchitekturen sowie der karbonisierten Saccharose vergleichbar.

Insgesamt zeigt die Charakterisierung des  $WO_3/C$ -Kompositmaterials anhand der verschiedenen Methoden die erfolgreiche Beschichtung der  $WO_3$ -Nanodrahtarchitekturen und die Erzeugung einer Kohlenstoffmatrix um die  $WO_3$ -Nanodrähte. Zudem ergibt sich bei der Charakterisierung des  $WO_3/C$ -Kompositmaterials kein signifikanter Unterschied vergleichend zu den Resultaten der Ausgangsmaterialien. Dementsprechend sollte die Karbonisierung der mit Saccharose infiltrierten  $WO_3$ -Nanodrahtarchitekturen ohne Einschränkungen zur Präparation einer Arbeitselektrode für Li-Ionen-Zellen anwendbar sein.

### I-2.4.3 Elektrochemische Charakterisierung des $WO_3/C$ -Kompositmaterials

Zur Präparation der Arbeitselektroden für Li-Ionen-Zellen wurde Saccharose-Lösung auf Kupferfolie aufgetragen und die  $WO_3$ -Nanodrahtarchitekturen zur Infiltration darauf platziert. Anschließend erfolgte die Trocknung und Karbonisierung der Elektrode bei 450 °C für 10 min unter Ar-Atmosphäre, sodass sich das Kompositmaterial mit einem Massenverhältnis von 80:20 für  $WO_3/C$  ergab.

Das Cyclovoltammogramm des  $WO_3/C$ -Kompositmaterials zeigt im ersten Zyklus drei signifikante Signale im kathodischen Ast bei 1,13, 0,70 sowie 0,02 V (Abbildung I-82).

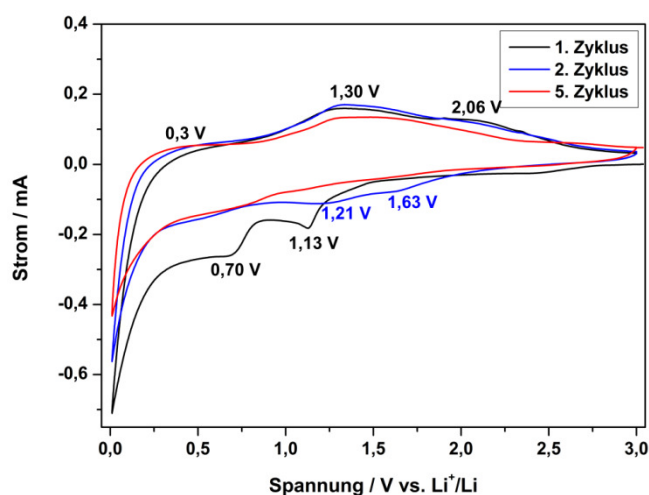


Abbildung I-82: Cyclovoltammogramm des  $WO_3/C$ -Kompositmaterials. Die Messung erfolgte bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200  $\mu V/s$  im Spannungsbereich von 0,01–3 V mit Lithium als Referenz- und Gegenelektrode.

Diese Signale, die im zweiten Zyklus deutlich geringere Ströme aufweisen bzw. vollständig verschwinden, sind mit der Ausbildung der SEI, der gleichzeitigen Zersetzung des Elektrolyten, irreversiblen Phasenumwandlungen des  $\text{WO}_3$  und der Bindung von Li-Ionen an die Kohlenstoff-Oberfläche zu begründen.<sup>[107,114,115,122,236,269–271]</sup> Um eine Zuordnung der jeweiligen Signale zum entsprechenden Reduktionsprozess zu ermöglichen, erfolgt der Vergleich des Cyclovoltammogramms des Kompositmaterials mit denen der bislang untersuchten  $\text{WO}_3$ -Elektroden. Hierbei ist festzustellen, dass die Elektroden der unbeschichteten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zwar ein intensives Signal bei etwa 0,6-0,7 V im kathodischen Ast aufweisen, ein Signal bei ungefähr 1,1 V jedoch nicht ersichtlich ist (Abbildung I-59, S. 64). Demgegenüber zeigt das Cyclovoltammogramm der karbonisierten Saccharose bei einer Spannung von 1,11 V ein deutliches Reduktionssignal, wohingegen kein scharfes Signal bei einer Spannung von 0,7 V im kathodischen Ast zu beobachten ist (Abbildung I-74, S. 78). Folglich sollten die Reduktionsprozesse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei 0,7 und 1,13 V den  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten bzw. der karbonisierten Saccharose zuordenbar sein und das Cyclovoltammogramm des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials einer Kombination beider Ausgangsmaterialien entsprechen (Abbildung I-82). Dies bedeutet, dass der signifikanteste Reduktionsprozess bei 0,02 V, der auch in weiteren Zyklen auftritt, der reversiblen Bindung von Li-Ionen an die Graphenschichten des Kohlenstoffs sowie der Reduktion von  $\text{W}^{+6}$  oder  $\text{W}^{+5}$  zu metallischem Wolfram und der Entstehung von  $\text{Li}_2\text{O}$  zugeordnet werden kann (Tabelle I-6).<sup>[114,115,122,269–271]</sup> Die breiten Signale des Rücklaufs bei Spannungen von 0,3, 1,30 sowie 2,06 V im anodischen Ast des ersten Zyklus sind analog zur Reduktion auf die Oxidationsprozesse der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte und der karbonisierten Saccharose zurückzuführen. Dementsprechend resultieren die Signale aus der Freisetzung von Li-Ionen aus den Graphenschichten und Adsorptionsplätzen des Kohlenstoffs, der Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{O}$ , der Oxidation des metallischen Wolframs bis zu  $\text{W}^{+6}$  und damit auch der Deinterkalation der Lithium-Ionen.<sup>[107,114,115,122,236,269–271]</sup>

Tabelle I-6: Zuordnung der Redoxprozesse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials.<sup>[10,107,114,115,122,236,269–271]</sup>

Redoxprozess / Ast	Spannungsbereich / V	Zuordnung
Reduktion / kathodisch	1,5 - 0,7	Ausbildung der SEI; Bindung von $\text{Li}^+$ an die Kohlenstoff-Oberfläche; Irreversible Phasenumwandlung des $\text{WO}_3$ ; Interkalation von $\text{Li}^+$ in $\text{WO}_3$ -Gitter ( $\text{Li}_x\text{WO}_3$ )
Reduktion / kathodisch	0,7 - 0,02	Reversible Bindung der Li-Ionen an Graphenschichten; Konversionsreaktion zu $\text{W}^0$ ; Bildung von $\text{Li}_2\text{O}$
Oxidation / anodisch	0,02 - 1	Freisetzung gebundener Li-Ionen von den Graphenschichten; Oxidation von $\text{W}^0$ und Zersetzung von $\text{Li}_2\text{O}$ ; Li-Deinterkalation aus $\text{Li}_x\text{WO}_3$
Oxidation / anodisch	1 - 3	Freisetzung des Li aus möglichen $\text{Li}\cdots\text{C}\cdots\text{H}$ -Bindungen und Kavitäten des Kohlenstoffmaterials; Oxidation von $\text{W}^0$ und Zersetzung von $\text{Li}_2\text{O}$ ; Li-Deinterkalation aus $\text{Li}_x\text{WO}_3$

In den folgenden Zyklen des Cyclovoltammogramms sind Reduktionssignale bei 1,63, 1,21 sowie 0,02 V zu beobachten, die wiederum auf die Li-Interkalation und -Bindung sowie auf den Konversionsmechanismus des  $\text{WO}_3$  und Bildung des  $\text{Li}_2\text{O}$  schließen lassen. Demgegenüber stehen die Signale der Oxidationsprozesse, deren Position sich vom ersten zu den weiteren Zyklen nicht signifikant ändert. Es ergeben sich folglich für die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial und Li-Ionen Redoxpaare bei Spannungen von 1,63/2,06, 1,21/1,30 sowie 0,02/0,3/1,30 V für den kathodischen bzw. anodischen Ast (Tabelle I-6).<sup>[114,122,270,271]</sup> Des Weiteren ändert sich die Position der Redoxpaare mit steigender Zyklenzahl nicht merklich, wohingegen ihre Ströme geringer werden. Dies spricht zum einen für die Stabilität der Redoxprozesse, zum anderen gibt es aber einen Hinweis auf eine mögliche Verringerung der Kapazität im Verlauf hoher Zyklenzahlen. Durch die Charakterisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials mittels CV waren erste Informationen zum elektrochemischen Verhalten und den Redoxprozessen des Komposits zu erhalten, sodass als nächstes die Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials *via* GCPL ermittelt wurde. Die Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials sollte sich, aufgrund der vollständigen Beschichtung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen durch Kohlenstoff mit erhöhtem Anteil  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung (vgl. Abschnitt I-2.4.1), deutlich über der erzielten Kapazität der vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen befinden. Zur Berechnung der Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials wurde die Gesamtmasse der Arbeitselektrode abzüglich des Stromableiters verwendet.

Die erste Entladekurve des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials zeigt, dass sich bei der Entladung der  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Halbzelle zwei Plateaus bei Spannungen von 1,24 und 0,86 V ergeben (Abbildung I-83 a)). An diese Plateaus schließt sich die Verringerung der Spannung nach dem typischen Muster für  $\text{WO}_3$  graduell bis zu einer Entladekapazität von 1079 mAh/g an. Dieser Verlauf der Entladekurve, der mit dem kathodischen Ast des Cyclovoltammogramms des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials korreliert, lässt sich durch die Kombination aus  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen und der karbonisierten Saccharose erklären. So resultiert das Plateau bei 1,24 V, das bei unbeschichteten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten nicht ersichtlich ist, aus der Bildung der SEI und der irreversiblen Bindung der Li-Ionen an die Kohlenstoff-Oberfläche.<sup>[269–271]</sup> Das Plateau bei einer Spannung von 0,86 V ist auf die weiter stattfindende Bildung der SEI und die irreversiblen Phasenumwandlungen des  $\text{WO}_3$  zurückzuführen.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Der darauffolgende stetige Abfall der Spannung unterhalb von 0,5 V, der sich über einen großen Bereich der Kapazität erstreckt, ist der Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zu  $\text{W}^0$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  zuzuordnen.<sup>[114,115,122,236]</sup>

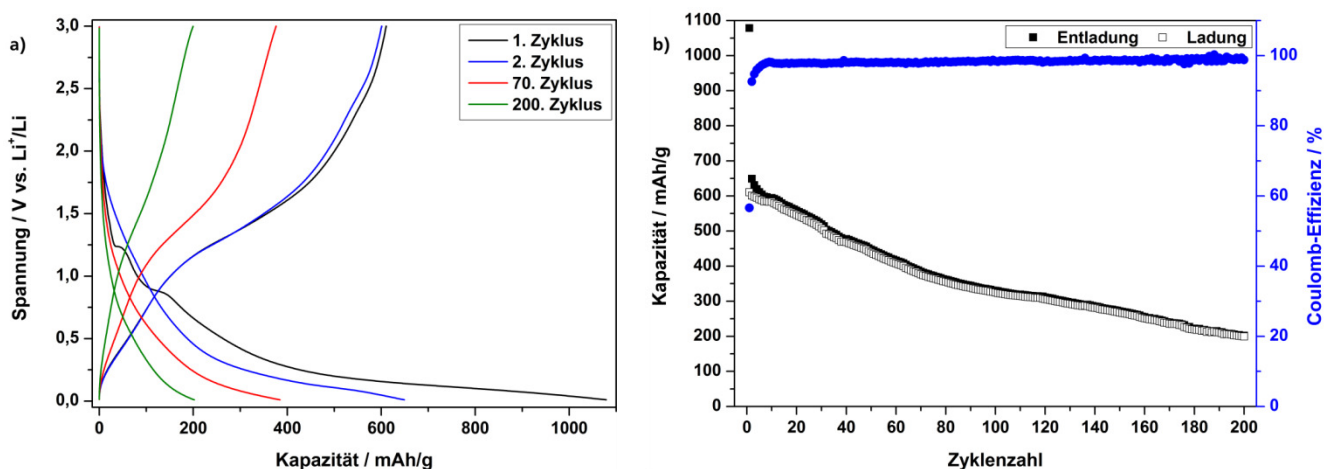


Abbildung I-83: Entlade-Ladekurven des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei einer Entlade- und Laderate von  $\text{C}/20$  (a)). b) demonstriert den Verlauf der Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials mit voranschreitender Zyklenzahl (b)).



Anzeichen für die Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoff und Li-Ionen sind in diesem Spannungsbereich nicht eindeutig erkennbar, was mit der geringen Kapazität des Kohlenstoffs und der parallel ablaufenden Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zu erklären ist. Jedoch ist bereits im ersten Zyklus der signifikante positive Effekt der Kohlenstoffbeschichtung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen anhand der hohen Anfangskapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials von 1079 mAh/g im Vergleich zu 775 mAh/g für die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit Super P™ Li als leitfähigem Additiv festzustellen (Tabelle I-7, S. 89). Der positive Einfluss der Kohlenstoffmatrix wird auch im zweiten Zyklus ersichtlich, bei dem die zuvor diskutierten Plateaus der SEI-Bildung nicht mehr beobachtbar sind und an dessen Ende eine Entladekapazität von 649 mAh/g resultiert.<sup>[107,111]</sup> Im Vergleich zu den Entladekapazitäten im ersten und zweiten Zyklus, ergeben sich für die Ladekapazitäten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials 611 und 601 mAh/g, sodass Coulomb-Effizienzen von 60,1 % im ersten und 92,5 % im zweiten Zyklus erhalten werden, die z. B. mit der Bildung der SEI zu begründen sind.<sup>[107,228]</sup> Wird das Zyklisierungsverhalten über eine höhere Zyklenzahl betrachtet, so ist auch im Falle des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials die stetige Verringerung der Kapazität zu beobachten (Abbildung I-83 b)). Diese erfolgt zwischen dem 2. und 70. Zyklus nahezu linear mit einem durchschnittlichen Kapazitätsverlust von etwa 4 mAh/g (0,8 %) pro Zyklus. Folglich resultiert eine Entladekapazität von 384 mAh/g im 70. Zyklus mit einer Coulomb-Effizienz von 98 %. Ab Zyklus 70 wird die Verringerung der Kapazität mit einem Kapazitätsverlust von 1 mAh/g (0,5 %) pro Zyklus kleiner, sodass eine Kapazität von 202 mAh/g nach 200 Zyklen zu ermitteln ist. Diese Entladekapazität entspricht 30 % der theoretischen Kapazität von  $\text{WO}_3$  (693 mAh/g)<sup>[18]</sup>, was auf den ersten Blick ernüchternd erscheint. Erst gegenüber den zuvor bestimmten Kapazitäten der anderen  $\text{WO}_3$ -Anodensysteme wird die außerordentliche Kapazitätssteigerung durch die Beschichtung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit Kohlenstoff deutlich. Den Entladekapazitäten der ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte und vertikal angeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit Super P™ Li von 214 sowie 249 mAh/g im 20. Zyklus steht die Entladekapazität von 559 mAh/g des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials gegenüber, sodass sich eine Kapazitätssteigerung von 161 bzw. 124 % ergibt (Tabelle I-7). Zudem entspricht die Entladekapazität der konventionell präparierten ungeordneten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit 214 mAh/g nach 20 Zyklen in etwa der Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposits von 202 mAh/g nach 200 Zyklen.

Tabelle I-7: Übersicht der Kapazitäten ausgewählter  $\text{WO}_3$ -Strukturen und Vergleich zu experimentellen Daten.

Material	Entladekapazität <sub>Zyklus</sub> / mAh/g	Phase
$\text{WO}_3$ -Nanopartikel	649 <sub>1</sub> ; 395 <sub>2</sub> ; 171 <sub>20</sub> ; 92 <sub>200</sub>	Monoklin
$\text{WO}_3$ -Nanodrähte <sub>ungeordnet</sub>	617 <sub>1</sub> ; 455 <sub>2</sub> ; 214 <sub>20</sub>	Monoklin
$\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen <sub>vertikal angeordnet</sub>	775 <sub>1</sub> ; 466 <sub>2</sub> ; 249 <sub>20</sub> ; 197 <sub>200</sub>	Monoklin
$\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial	1079 <sub>1</sub> ; 649 <sub>2</sub> ; 559 <sub>20</sub> ; 447 <sub>50</sub> ; 202 <sub>200</sub>	Monoklin
$\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial	1349 <sub>1</sub> ; 811 <sub>2</sub> ; 699 <sub>20</sub> ; 559 <sub>50</sub> ; 253 <sub>200</sub> (Berechnung ohne Kohlenstoff)	Monoklin
Hierarchische $\text{WO}_3$ -Strukturen <sup>[116]</sup>	770 <sub>1</sub> ; 550 <sub>2</sub> ; 470 <sub>25</sub>	Monoklin
Stabähnliche $\text{WO}_3$ -Einkristalle <sup>[109]</sup>	~1280 <sub>1</sub> ; ~575 <sub>10</sub> ; ~430 <sub>25</sub> ; 287 <sub>50</sub>	Hexagonal
$\text{WO}_3$ -Nanostäbe <sup>[117]</sup>	873 <sub>1</sub> ; 629 <sub>2</sub> ; 646 <sub>10</sub> ; 607 <sub>30</sub>	Hexagonal
$\text{WO}_3$ -Nanostäbe <sup>[105]</sup>	240 <sub>1</sub> ; 205 <sub>2</sub>	Hexagonal
$\text{WO}_x\text{-C}$ -Nanofaser <sup>[122]</sup>	646 <sub>1</sub> ; ~425 <sub>10</sub> ; ~380 <sub>25</sub> ; ~340 <sub>50</sub> ; 321 <sub>85</sub>	$\text{WO}_{2,83}$

Noch beachtlicher ist die Leistung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials einzustufen, wenn die elektrochemisch kaum aktive karbonisierte Saccharose zur Berechnung der Kapazität vernachlässigt wird. Hierdurch resultiert eine Entladekapazität von 699 mAh/g im 20. Zyklus, die knapp über der theoretischen Kapazität von  $\text{WO}_3$  liegt. Somit ist bei der Vernachlässigung des Kohlenstoffs zur Berechnung der Kapazität selbst das Erreichen der theoretischen Kapazität für  $\text{WO}_3$  innerhalb der ersten Zyklen möglich. Ferner zeigt auch der Vergleich des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials mit Literaturdaten das enorme Potenzial der hier eingesetzten binderfreien und dreidimensionalen Elektrode (Tabelle I-7). Sind die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtelektroden, die mittels Super P<sup>™</sup> Li und PVDF präpariert wurden, noch deutlich unter den in der Literatur beschriebenen Kapazitäten für  $\text{WO}_3$  verschiedenster Formen (100-700 mAh/g), befindet sich die Leistung des Kompositmaterials auf gleichem Niveau und sogar darüber.<sup>[107,115,116,236]</sup> Beispielsweise wurde für hierarchische  $\text{WO}_3$ -Strukturen eine reversible Kapazität von 550 mAh/g bei vergleichbarer C-Rate ermittelt. Diese Strukturen, die auch einen stetigen Kapazitätsverlust aufweisen, besitzen nach 25 Zyklen eine Kapazität von 470 mAh/g und liegen damit auf einem Niveau mit dem dargestellten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial.<sup>[116]</sup> Auch der Vergleich mit eindimensionalen Materialien zeigt die Effektivität der Kohlenstoffbeschichtung durch die Karbonisierung der Saccharose. Zum Beispiel wird über  $\text{WO}_3$ -Nanostäbe hexagonaler Phase mit einem Durchmesser von 100-200 nm und einer Länge von  $\sim 5 \mu\text{m}$  berichtet, die eine Kapazität von 240 mAh/g im ersten und 205 mAh/g im zweiten Zyklus aufweisen.<sup>[105]</sup> Andere Nanostäbe in hexagonaler  $\text{WO}_3$ -Phase und ähnlichen Dimensionen sollen über eine Entladekapazität von 607 mAh/g nach 30 Zyklen bei einer Rate von C/20 verfügen.<sup>[117]</sup> Damit befinden sich diese Nanostäbe gegenüber dem entwickelten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial mit einer Kapazität von 519 mAh/g nach 30 Zyklen anfangs auf einem höheren Niveau. Unter Berücksichtigung des elektrochemisch kaum aktiven Kohlenstoffs zur Berechnung der Entladekapazität, erzielt das hergestellte  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial nach 30 Zyklen eine Entladekapazität von 642 mAh/g und übertrifft somit die Leistung der Nanostäbe in hexagonaler Phase.<sup>[117]</sup> Dementsprechend kann prinzipiell durch die verwendete Elektrodengeometrie selbst die schlechtere Li-Ionen-Diffusion der monoklinen Phase des  $\text{WO}_3$ , die den leistungslimitierenden Reaktionsschritt der Li-Ionen-Zelle darstellen sollte, gegenüber der hexagonalen Phase mit größerer Kanalstruktur kompensiert werden (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[1,40,94,97]</sup> Des Weiteren zeigt das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial im Vergleich zu elektrogewebenen  $\text{WO}_3$ -C-Nanofasern auf Basis eines  $\text{WO}_{2,83}$ -Suboxids bis zu einer Zyklenzahl von ungefähr 50 signifikant höhere Kapazitäten (Tabelle I-3, S. 32; Tabelle I-7).<sup>[122]</sup>

Somit stellen die Kapazitäten des erzeugten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials das beste jemals beschriebene Ergebnis für monokline  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte dar. Dies wird unter Berücksichtigung des elektrochemisch kaum aktiven Kohlenstoffs noch deutlicher, da die so ermittelten Kapazitäten selbst mit denen für  $\text{WO}_3$ -Strukturen hexagonaler Phase vergleichbar sind. Zudem befindet sich die Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bis zum 75. Zyklus über der theoretischen Kapazität von Graphit mit 372 mAh/g, wodurch die außerordentliche Leistung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial nochmals belegt wird. Zusätzlich ist die Verwendung der Saccharose als gleichzeitig leitfähiges Additiv und Binder für die elektrochemisch aktive Komponente hervorzuheben, da diese Methode zur Elektrodenpräparation ein einzigartiges System darstellt.

Das Zyklisierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei C-Raten von C/20 bis 2C ist anhand der Auftragung der Kapazität gegen die Zyklenzahl in Abbildung I-84 a) ersichtlich und zeigt den charakteristischen Kapazitätsverlauf der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen. Analog zur konstanten C-Rate von C/20 verringert sich Entladekapazität innerhalb der ersten 30 Zyklen, beginnend bei einer Anfangskapazität von 1261 mAh/g, stetig bis auf 519 mAh/g (Abbildung I-84 a), b)). Durch die anschließende

Erhöhung der C-Raten ab dem 31. Zyklus sinkt die Kapazität, bedingt durch Effekte, wie die strukturelle Änderung der Elektroden und des Innenwiderstand der Li-Ionen-Zelle sowie der daraus folgenden Überspannung, weiter ab.<sup>[1,20,123,124]</sup>

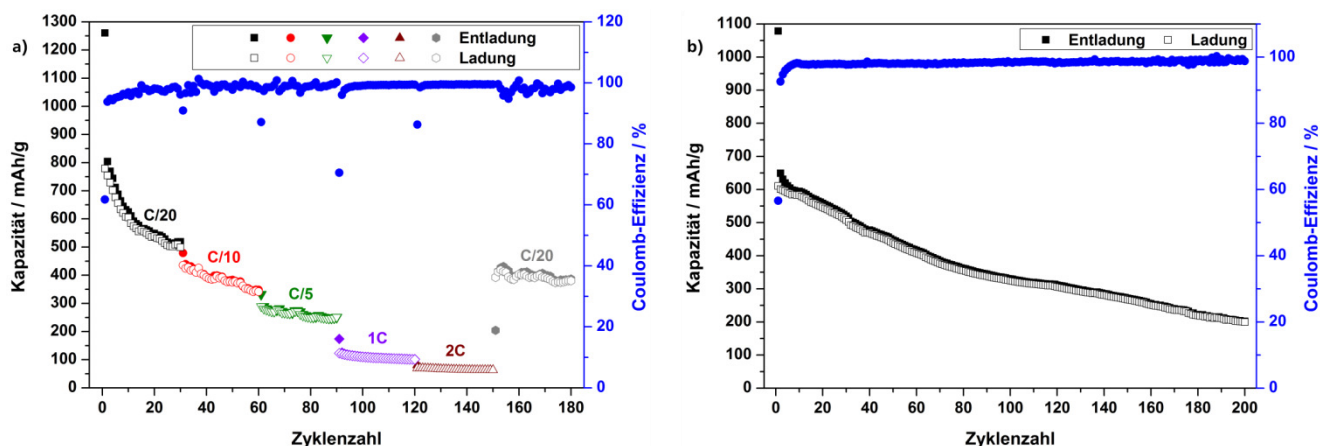


Abbildung I-84: Zyklisierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials in Abhängigkeit der C-Rate (a)). Vergleichend dazu zeigt b) den Verlauf der Kapazität mit steigender Zyklenzahl bei einer konstanten C-Rate von C/20.

Folglich werden bei Entlade- und Laderaten von C/10, C/5, 1C sowie 2C durchschnittliche Entladekapazitäten von 391, 266, 111 bzw. 66 mAh/g erhalten (Abbildung I-84, Tabelle I-8). Wird nach diesen C-Raten erneut eine C-Rate von C/20 bei Zyklenzahlen von 150-180 verwendet, ergibt sich eine durchschnittliche Entladekapazität von 400 mAh/g, die sich am Ende der insgesamt 180 Zyklen bei 386 mAh/g befindet. Demzufolge ist einerseits eine signifikante Reduzierung der Kapazität mit steigender C-Rate zu beobachten, sodass beim Einsatz des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials in Li-Ionen-Zellen für maximale Kapazitäten langsame C-Raten zu empfehlen sind. Andererseits ist zu erkennen, dass das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial trotz der C-Raten von 1C und 2C bei Zyklenzahlen von 90-150, einhergehend mit den niedrigen Entladekapazitäten, wieder ein Niveau von 400 mAh/g bei C/20 gegen Ende der Messung erreicht. Somit befindet sich die Entladekapazität nach 180 Zyklen beim Einsatz verschiedener C-Raten in Höhe der durchschnittlichen Entladekapazität von 391 mAh/g der C-Rate von C/10 und zeigt damit die Zyklisierbarkeit und Ratenstabilität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials (Tabelle I-8).

Tabelle I-8: Übersicht der durchschnittlichen Entladekapazitäten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials abhängig von der C-Rate.

C-Rate	C/20	C/10	C/5	1C	2C	C/20
Durchschnittliche Entladekapazität des $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials / mAh/g	519	391	266	111	66	400

Ferner liegt das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial mit einer Entladekapazität von 386 mAh/g am Ende der Zyklisierung nach 180 Zyklen über der theoretischen Kapazität von Graphit ( $\sim 372$  mAh/g), was wiederum dessen Leistungsfähigkeit demonstriert. Aufschlussreich ist auch der Vergleich zwischen den Entladekapazitäten, die aus der Zyklisierung bei konstanter und variierender C-Rate erhalten werden. Nach 180 Zyklen beträgt die Entladekapazität für eine konstante C-Rate von C/20 222 mAh/g, wohingegen bei der Zyklisierung variierender C-Raten eine Entladekapazität von 386 mAh/g erzielt wird. Diese Entladekapazität wird bei konstanter C-Rate bereits im 70. Zyklus erreicht, sodass die Zyklensta-

bilität des Kompositmaterials scheinbar von einer niedrigen konstanten C-Rate merklich und negativ beeinflusst wird.

Die REM-Aufnahmen der Elektroden auf Basis des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial nach der Zyklisierung zeigen, dass die prinzipielle Anordnung und Form der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte im  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial auch nach der Zyklisierung vorliegt (Abbildung I-85 a)). Jedoch vergrößert sich der Durchmesser der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte bei der Zyklisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials gegenüber den  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten vor der Zyklisierung um bis zu 60 nm auf 160 nm (Abbildung I-85 b)). Dies kann z. B. auf die Ausbildung der SEI und die Amorphisierung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zurückzuführen sein.<sup>[37,277]</sup>

Des Weiteren sind Bruchstellen entlang der Nanodrähte erkennbar, deren vertikale Ausrichtung im Kompositmaterial vermutlich aufgrund der stabilisierenden Kohlenstoffmatrix weitestgehend erhalten bleibt. Verantwortlich für die Bruchstellen der Nanodrähte sollte der mechanische Stress bei der Zyklisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial sein, der unter anderem auf die Volumenexpansion sowie die steigende Amorphisierung des  $\text{WO}_3$  durch die (De-)Interkalation und Konversionsreaktion hinweisen kann.<sup>[10,11,115,236]</sup> Dementsprechend könnte sowohl die stetige Kapazitätsverringerung über höhere Zyklenzahlen als auch der Unterschied zwischen den Kapazitäten der Zyklisierung bei konstanter und variierender C-Rate mit der partiellen Zerstörung und steigenden Amorphie des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials zu erklären sein.<sup>[10–12,114]</sup>

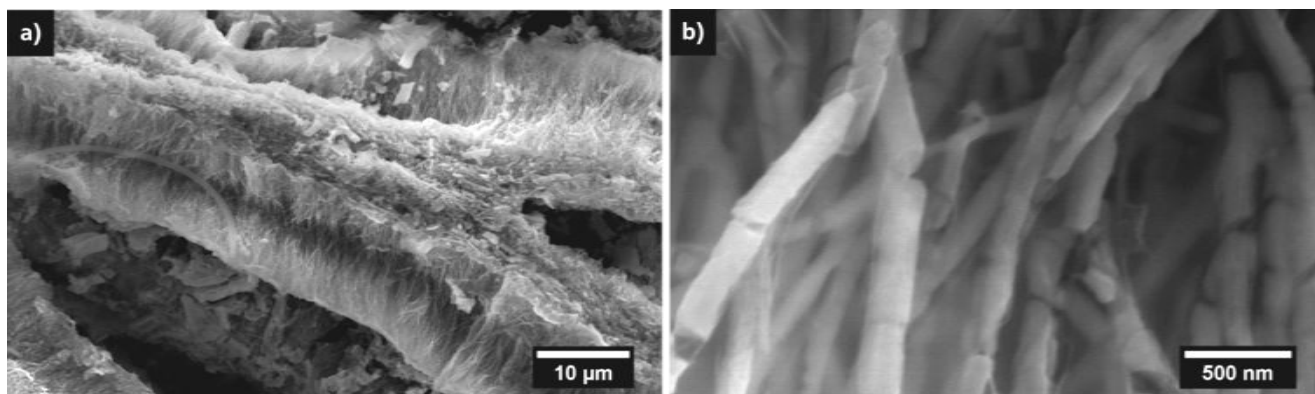


Abbildung I-85: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklisierung. a) zeigt die Architektur des Kompositmaterials. Bei höherer Vergrößerung der Architektur sind die Bruchstellen der Nanodrähte erkennbar (b)).

Auf Basis der erhaltenen Daten zum Zyklisierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials wurden im Folgenden Untersuchungen zur weiteren Optimierung der Kapazität und Zyklenstabilität durchgeführt. So wurde zum einen das Massenverhältnis von  $\text{WO}_3$  zu Kohlenstoff im  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial geändert, um mögliche Einflüsse der elektrisch leitenden Kohlenstoffbeschichtung auf die stetige Abnahme der Kapazität zu detektieren. Zum anderen wurde der Effekt konstanter, höherer C-Raten auf den mechanischen Stress, die (De-)Interkalation- bzw. Konversionsreaktion und somit die Zyklenstabilität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials analysiert.

Zur Ermittlung des Einflusses des  $\text{WO}_3$ -zu-Kohlenstoff-Massenverhältnisses auf die Kapazität und das Zyklisierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials wurden Elektroden mit  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnissen von 70:30 sowie 90:10 erzeugt (Abbildung I-86). Diese wurden mittels GCPL bei einer C-Rate von C/20 im Spannungsbereich von 0,01-3 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  untersucht und den Ergebnissen zum  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 80:20 gegenübergestellt. Zur besseren Übersicht werden die  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterialien im Folgenden Abschnitt entsprechend ihrem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis als  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91,  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82 und  $\text{WO}_3/\text{C}$ -73 bezeichnet.

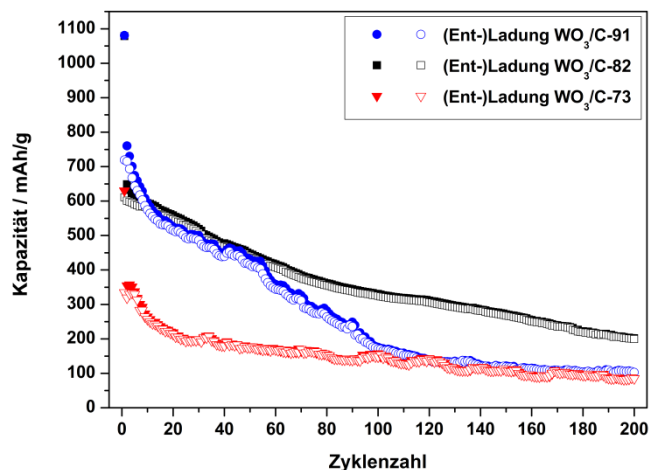


Abbildung I-86: Zyklisierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei verschiedenen Massenverhältnissen von  $\text{WO}_3$  zu Kohlenstoff.

Durch die Erhöhung des  $\text{WO}_3$ -Anteils im  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit ist eine Steigerung der Anfangskapazität zu erzielen, was mit der hohen Kapazität von  $\text{WO}_3$  vergleichend zur karbonisierten Saccharose zu begründen ist. Dementsprechend wird für ein  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 90:10 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -91) eine Anfangskapazität von 1080 mAh/g erhalten, die sich über den Anfangskapazitäten der  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterialien mit Massenverhältnissen von 80:20 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -82) und 70:30 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -73) befindet (Tabelle I-9). Ab dem 2. Zyklus mit einer Entladekapazität von 760 mAh/g verringert sich die Kapazität von  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91 stetig mit knapp 6 mAh/g (1,2 %) pro Zyklus, sodass vergleichend zu  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82 ein doppelt so hoher Kapazitätsverlust ermittelt werden kann. Hierdurch wird die anfangs höhere Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91 mit steigender Zyklenzahl kompensiert und die Komposite  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91 sowie  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82 zeigen zwischen dem 10. und 55. Zyklus eine ähnliche Kapazität. Bei noch höheren Zyklenzahlen erfolgt die weitere Reduzierung der Entladekapazität, was im Falle des Kompositmaterials  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91 zu einer Endkapazität von 103 mAh/g nach 200 Zyklen führt. Demgegenüber steht die Endkapazität des Kompositmaterials  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82, die nach 200 Zyklen 202 mAh/g beträgt und somit deutlich höher liegt (96 %).

Tabelle I-9: Entladekapazitäten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposits in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\text{WO}_3$  zu Kohlenstoff.

Verhältnis $\text{WO}_3/\text{C}$	90:10 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -91)	80:20 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -82)	70:30 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -73)
Entladekapazität <sub>Anfang</sub> / mAh/g	1081	1079	630
Entladekapazität <sub>Zyklus 2</sub> / mAh/g	760	649	355
Entladekapazität <sub>Zyklus 25</sub> / mAh/g	504	540	196
Entladekapazität <sub>Zyklus 90</sub> / mAh/g	249	344	140
Entladekapazität <sub>Ende</sub> / mAh/g	103	202	86
Durchschnittlicher Kapazitätsverlust pro Zyklus / mAh/g; %	3,3; 1,0	2,2; 0,6	1,4; 0,7

In Korrelation zu den bisher diskutierten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnissen, erzielt das Kompositmaterial  $\text{WO}_3/\text{C}$ -73 aufgrund des reduzierten Anteils von  $\text{WO}_3$  eine niedrige Anfangskapazität von 630 mAh/g, die 67 % der Anfangskapazität des Kompositmaterials  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82 entspricht (Abbildung I-86, Tabelle I-9). Zudem ist ein rapider Abfall der Entladekapazität von 6,6 mAh/g (4 %) pro Zyklus bis zum



25. Zyklus zu beobachten, der in einer Entladekapazität von 196 mAh/g resultiert. Diese Entladekapazität ist mit der Entladekapazität des Kompositmaterials  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82 nach 200 Zyklen zu vergleichen und demonstriert die geringe Leistung von  $\text{WO}_3/\text{C}$ -73. Zwar stabilisiert sich die Kapazität von  $\text{WO}_3/\text{C}$ -73 ab dem 25. Zyklus, jedoch erreicht dieses Kompositmaterial trotzdem nur eine Entladekapazität von 86 mAh/g nach 200 Zyklen. Demnach befindet sich die Entladekapazität sowohl 17 mAh/g unter der Kapazität, die für  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91 erhalten wurde als auch 116 mAh/g unter der von  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82. Des Weiteren ergeben sich für die Coulomb-Effizienzen der Kompositmaterialien  $\text{WO}_3/\text{C}$ -73,  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82 sowie  $\text{WO}_3/\text{C}$ -91 durchschnittliche Werte von 99,3, 98,9 bzw. 97,1 %. Hieran zeigt sich zwar der positive Effekt eines höheren Anteils an Kohlenstoff bezogen auf die Coulomb-Effizienz, jedoch kompensiert die um 0,4 % höhere Coulomb-Effizienz von  $\text{WO}_3/\text{C}$ -73 nicht ansatzweise die geringe Leistung gegenüber  $\text{WO}_3/\text{C}$ -82.

Somit stellt das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial mit einem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 80:20 ( $\text{WO}_3/\text{C}$ -82) das Optimum für die Anwendung in Li-Ionen-Zellen dar. Das Massenverhältnis von 80:20 für  $\text{WO}_3$  zu Kohlenstoff scheint über den idealen Kompromiss zwischen elektrischer Leitfähigkeit, Kapazität und Zyklenstabilität zu verfügen, weshalb dieses  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis bei den folgenden Untersuchungen beibehalten wurde. Zudem zeigt sich für alle Massenverhältnisse die charakteristische stetige Verringerung der Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials. Folglich sollte dieser Kapazitätsverlust nicht mit einer zu geringen elektrischen Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials erklärbar sein. Deshalb erfolgte die Analyse des Zyklierungsverhaltens bei konstanten und erhöhten C-Raten vergleichend zur C-Rate von C/20 (Abbildung I-87).

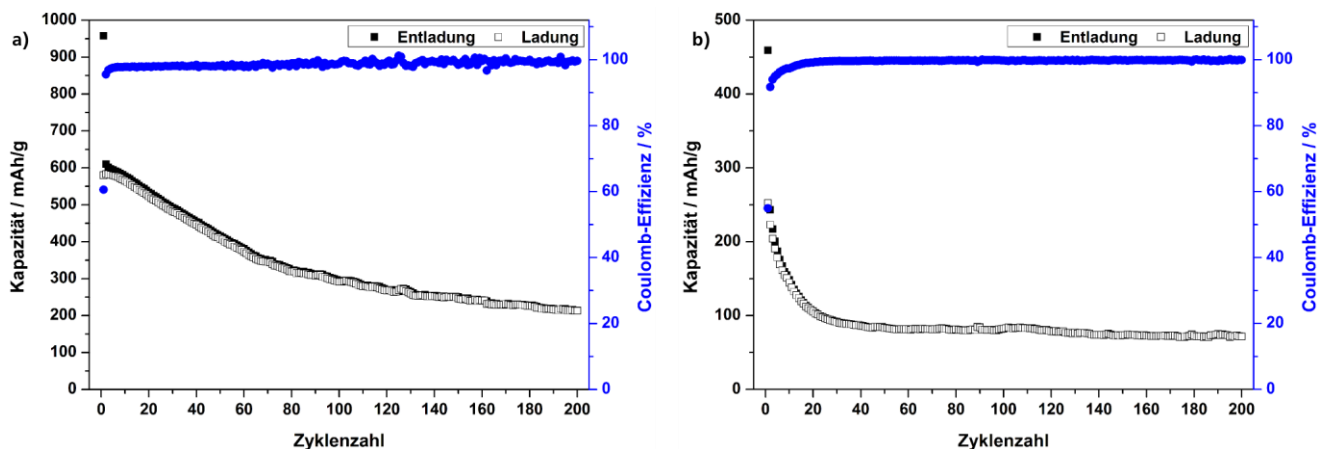


Abbildung I-87: Zyklierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials mit einem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 80:20 bei einer C-Rate von C/10 (a)) und 1C (b)).

Durch die galvanostatische Zyklierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei einer C-Rate von C/10 kann eine Anfangskapazität von 957 mAh/g ermittelt werden, die sich im zweiten Zyklus aufgrund der Ausbildung der SEI und der möglichen irreversiblen Phasenumwandlungen des  $\text{WO}_3$  auf 610 mAh/g verringert (Abbildung I-87 a)).<sup>[107,114,115,236]</sup> Mit steigender Zykluszahl sinkt die Kapazität nach typischem Verhalten nahezu linear mit durchschnittlich 3,8 mAh/g (0,8 %) pro Zyklus bis zum 70. Zyklus auf eine Entladekapazität von 349 mAh/g. Ab diesem Zyklus wird der Kapazitätsverlust pro Zyklus geringer, sodass nach 200 Zyklen eine Endkapazität von 214 mAh/g und eine Coulomb-Effizienz von 99,9 % erhalten wird. Somit entsprechen das Zyklierungsverhalten und die Leistung der  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Halbzelle bei einer C-Rate von C/10 nahezu dem Verhalten, das bei einer C-Rate von C/20 beobachtet wurde. Demgegenüber findet bei der Erhöhung der C-Rate auf 1C ausgehend von einer niedrigeren

Anfangskapazität von 459 mAh/g, die bei C-Raten von C/20 und C/10 im 47. Zyklus vorliegt, eine rapide Verringerung der Kapazität statt (Abbildung I-87 b)). So beträgt die Entladekapazität bei einer C-Rate von 1C im 2. Zyklus 243 mAh/g, was einen Kapazitätsverlust von 47 % zwischen dem ersten und zweiten Zyklus ergibt. Nach 20 Zyklen bei einer C-Rate von 1C wird eine Entladekapazität von 106 mAh/g erreicht, sodass ein Kapazitätsverlust zwischen Zyklus 2 und 20 von durchschnittlich 6,8 mAh/g (4,4 %) pro Zyklus festzustellen ist. Mit steigender Zyklenzahl wird die Kapazität entsprechend einem Kapazitätsverlust von 0,7 % pro Zyklus nahezu konstant, wodurch eine Endkapazität von 72 mAh/g resultiert.

Das signifikant unterschiedliche Zyklierungsverhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei verschiedenen C-Raten kann z. B. auf die Änderung des Innenwiderstands der Li-Ionen-Zelle, der sich unter anderem aus den einzelnen Widerständen des Elektrolyten, Stromableiters sowie den Elektrodenmaterialien zusammensetzt, zurückzuführen sein. Außerdem resultiert eine mit den höheren C-Raten einhergehende größere Überspannung, durch die die Li-Ionen-Zellen vorzeitig und in kürzerer Zeit ihre Entlade- bzw. Ladeschlussspannung erreichen (vgl. Abschnitt I-1.1.1).<sup>[1,20,123,124]</sup> Hierdurch werden die Li-Ionen-Zellen nicht vollständig entladen bzw. geladen, sodass sich eine Verringerung der Kapazität ergibt, die wiederum auf den limitierten elektrochemischen Prozessen der (De-)Interkalation und Konversionsreaktion basiert.<sup>[1,20,123,124]</sup> Durch die verringerte Zeit zum Erreichen der Potentialgrenzen der Li-Ionen-Zelle kann ein bestimmter Teil der Li-Ionen, aufgrund ihrer begrenzten Diffusion innerhalb des  $\text{WO}_3$ , nicht mehr in das Innere des Kompositmaterials einlagern bzw. nach dem Mechanismus der Konversion reagieren.<sup>[10,11,18,278]</sup> Dementsprechend sollten die Interkalationsprozesse der Li-Ionen sowie Konversionsreaktionen bei höheren C-Raten einzig in bestimmten Bereichen und vermutlich nahe der Oberfläche des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials stattfinden, so wie es bereits für  $\text{V}_2\text{O}_5$  untersucht wurde (Abbildung I-88).<sup>[278]</sup> Letztlich würden die Li-Ionen im Falle des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei hohen C-Raten nur oberflächlich gebunden oder in Arealen am Rand des Kompositmaterials interkaliert werden, in denen schließlich die Konversionsreaktion erfolgen kann. Demgegenüber dringen die Li-Ionen bei niedrigen Raten bis ins Innere des Kompositmaterials, sodass eine höhere Anzahl Interkalationsprozesse sowie Konversionsreaktionen stattfinden und das Material stärker deformiert wird.<sup>[10,11,278]</sup>

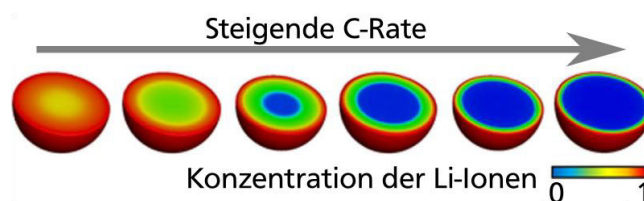


Abbildung I-88: Konzentration von Li-Ionen innerhalb sphärischer Strukturen aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  abhängig von der verwendeten C-Rate.<sup>[278]</sup> Bei einer niedrigen C-Rate ist es für die Li-Ionen möglich, nahezu vollständig zum Kern der Strukturen zu diffundieren. Mit steigender C-Rate wird die Diffusion ins Innere immer schwieriger, sodass die Konzentration an Li-Ionen im Kern der Partikel geringer wird.

Somit ist anzunehmen, dass bei einer niedrigen C-Rate durch die höhere Anzahl an Interkalationsprozessen, der Umsetzung von  $\text{WO}_3$  zu elementarem Wolfram auch im Inneren der Nanodrähte und der geringeren Überspannung eine insgesamt gesteigerte Kapazität erhalten wird. Gleichzeitig ist eine Erhöhung des mechanischen Stresses auf das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial zu erwarten.

#### I-2.4.4 Untersuchungen zur strukturellen Stabilität des $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei der Zyklisierung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Untersuchung der strukturellen Stabilität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials in Abhängigkeit der zur Zyklisierung verwendeten C-Rate sowie des Spannungsbereichs aufgeführt.

##### Einfluss einer langsamen C-Rate auf die Struktur des $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials

Anhand der TEM-Untersuchung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, das bei einer langsamen C-Rate von C/20 im Spannungsbereich von 0,01-3 V zyklisiert wurde, lassen sich nur schwer eindimensionale Strukturen erkennen (Abbildung I-89 a)). Eher ist von einem vollständigen Verlust der Nanodrahtstruktur auszugehen, was durch die Amorphie des Materials belegt wird (Abbildung I-89 b)). Folglich zeigt sich der deutliche Effekt der (De-)Interkalations- und Konversionsreaktion während der langsamen Zyklisierung auf die Struktur des Kompositmaterials.<sup>[10,11]</sup>

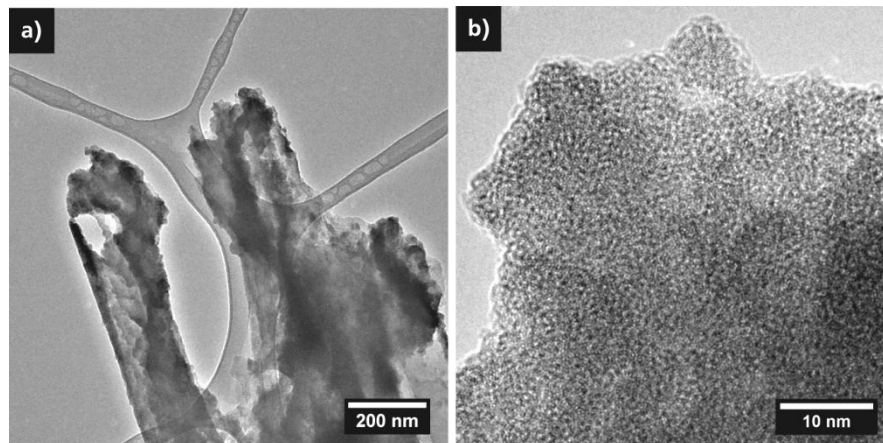


Abbildung I-89: TEM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklisierung bei einer C-Rate von C/20. Vergleichend zu Aufnahme a) zeigt b) das zyklisierte Kompositmaterial bei einer höheren Vergrößerung.

Aus der XPS-Analyse des zyklisierten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials gehen die Signale der  $\text{W}4\text{f}$ -,  $\text{C}1\text{s}$ -,  $\text{O}1\text{s}$ - sowie  $\text{Li}1\text{s}$ -Rumpfniveaus hervor (Abbildung I-90). Bei Betrachtung des  $\text{W}4\text{f}$ -Rumpfniveauspektrums sind drei Maxima zu erkennen, die auf Basis von Voigt-Profilen durch zwei Spin-Bahn-Dubletts angepasst werden können (Abbildung I-90 a)). Die Maxima dieser Spin-Bahn-Dubletts, die sich aus den  $\text{W}4\text{f}_{7/2}$ - bzw.  $\text{W}4\text{f}_{5/2}$ -Rumpfniveaus ergeben sowie über die typische Energiedifferenz von 2,1 eV verfügen, befinden sich bei Bindungsenergien von 33,9 und 36,0 bzw. 35,9 und 38,0 eV. Das Spin-Bahn-Dublett, dessen Maxima bei niedrigeren Bindungsenergien liegen, kann Wolframatomten in der Oxidationsstufe +5 zugewiesen werden, wohingegen das Spin-Bahn-Dublett bei höheren Bindungsenergien  $\text{W}^{+6}$  zuzuordnen ist.<sup>[231,275,276]</sup> Somit ist nach der Zyklisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials die Bildung von  $\text{W}^{+5}$ , das zu einem Anteil von 37 % innerhalb des Materials vorliegt, festzustellen. Ursächlich für die Bildung von  $\text{W}^{+5}$ , welches für das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial vor der Zyklisierung nicht nachzuweisen war, kann beispielsweise die Entstehung von  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  sein, sodass der Einfluss der Zyklisierung auf das Kompositmaterial bestätigt wird.<sup>[107,114,115]</sup>

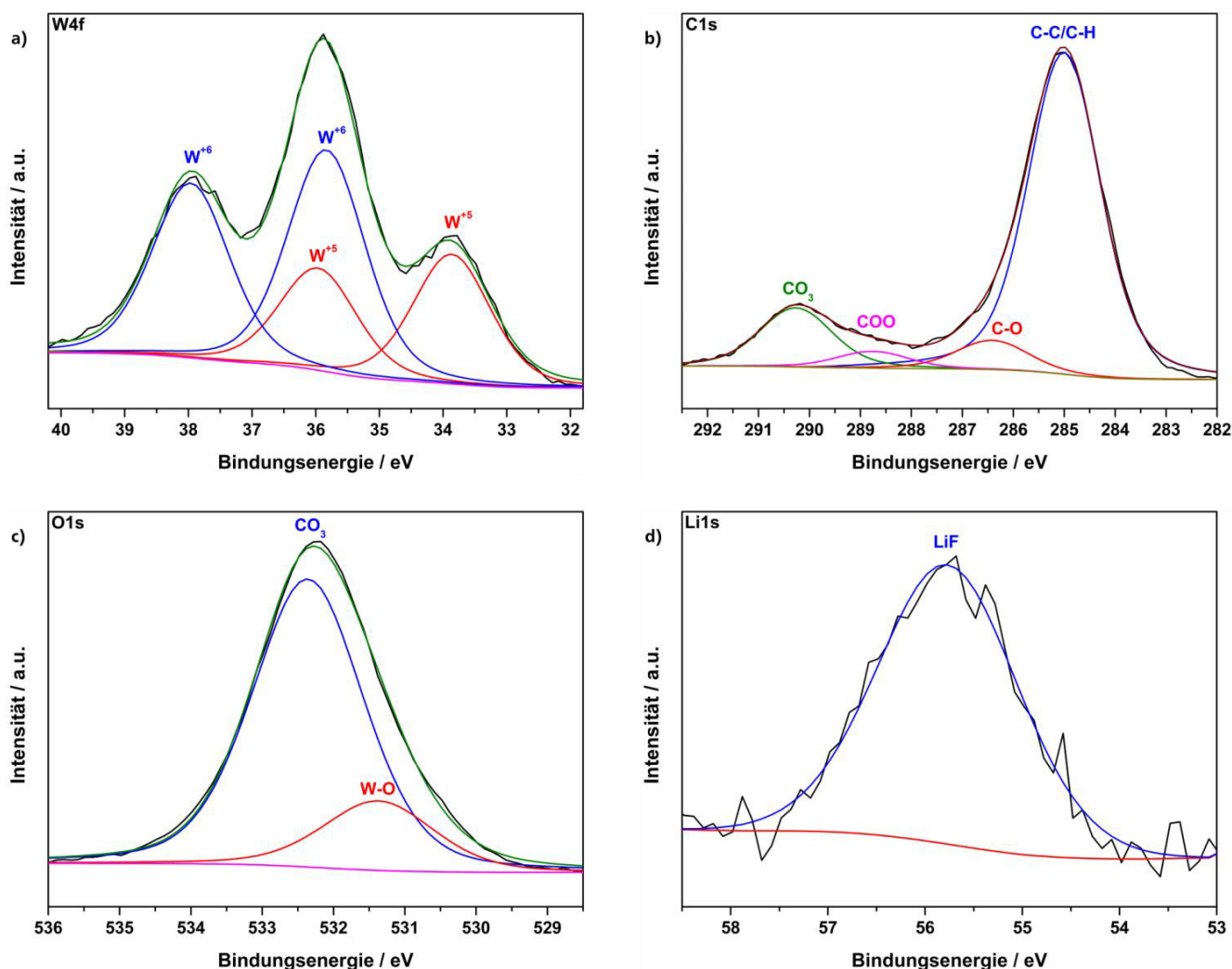


Abbildung I-90: XPS-Analyse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, das bei einer C-Rate von C/20 zyklisiert wurde. a) zeigt das W4f-Rumpfniveauspektrum, wohingegen die Spektren der C1s-, O1s- sowie Li1s-Rumpfniveaus durch b), c) und d) demonstriert sind. Die aus der Anpassung der Rumpfniveauspektren resultierenden Komponenten sind entsprechend zugeordnet.

Die Anpassung des C1s-Rumpfniveauspektrums erfolgt durch vier Komponenten mit Maxima bei Bindungsenergien von 285,0, 286,4, 288,8 sowie 290,3 eV, welchen C-C/C-H-, C-O-, COO- und  $\text{CO}_3$ -Spezies zugeordnet werden können (Abbildung I-90 b)).<sup>[261,279–282]</sup> Beim Vergleich dieser Zuordnung mit den Resultaten der XPS-Analyse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials vor der Zyklisierung werden zur Anpassung des C1s-Rumpfniveauspektrums nach der Zyklisierung zusätzliche Komponenten benötigt. Diese sind mit der Bildung der SEI, durch die Zersetzung des Elektrolyten, 1M  $\text{LiPF}_6$  in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (1:1; v/v), während der Zyklisierung zu erklären, bei welcher sich Zersetzungsprodukte, wie LiF,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oder  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$  auf dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial ablagern und dieses passivieren.<sup>[261,279–282]</sup> Folglich demonstriert die Auswertung des C1s-Rumpfniveauspektrums die Bildung der SEI und die erfolgte Zyklisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials. Durch die Anpassung des O1s-Rumpfniveauspektrums ergeben sich zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 531,4 und 532,4 eV, die den W-O-Bindungen des Komposits und den  $\text{CO}_3$ -Spezies aus der Zersetzung des Elektrolyten zuzuweisen sind (Abbildung I-90 c)).<sup>[261,279–283]</sup> Neben diesen Zersetzungsprodukten ist auch die Verschiebung des Signals der W-O-Bindung von 530,9 auf 531,4 eV vor bzw. nach der Zyklisierung zu beachten (vgl. Abbildung I-57, S. 62) Diese kann gegebenenfalls auf die Bildung von nicht stöchiometrischem  $\text{WO}_3$  zurückzuführen und ein weiterer Nachweis für  $\text{W}^{+5}$  sein.<sup>[283–286]</sup> Die XPS-Analyse dieses



zyklisierten Kompositmaterials abschließend, zeigt sich die Bildung der SEI auch anhand des Signals bei 55,8 eV im Li1s-Rumpfniveauspektrum, das LiF und demnach einem Zersetzungsprodukt des Elektrolyten zuzuordnen ist (Abbildung I-90 d)).<sup>[261,279]</sup>

### Einfluss einer hohen C-Rate auf die Struktur des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials

Wird das WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial nach der Zyklisierung bei einer C-Rate von 1C im Spannungsbereich von 0,01-3 V mittels TEM untersucht, sind Nanodrahtstrukturen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm zu erkennen (Abbildung I-91 a)). Die 1D-Strukturen weisen Bruchstellen auf, die auf eine Reduzierung ihrer Stabilität vergleichend zum Ausgangsmaterial schließen lassen und die bereits anhand der REM-Aufnahmen zyklisierter WO<sub>3</sub>-Nanodrähte sichtbar waren (Abbildung I-91 a), vgl. Abbildung I-85). Des Weiteren ist deutlich zu beobachten, dass die größtenteils amorphen Nanodrahtstrukturen von einer amorphen Matrix umschlossen sind (Abbildung I-91 b), c)). Diese basiert vermutlich auf der Kohlenstoffmatrix des Kompositmaterials, da sich die Schichtdicke der SEI in der Regel im Bereich von 10-100 nm befindet.<sup>[36,37]</sup>

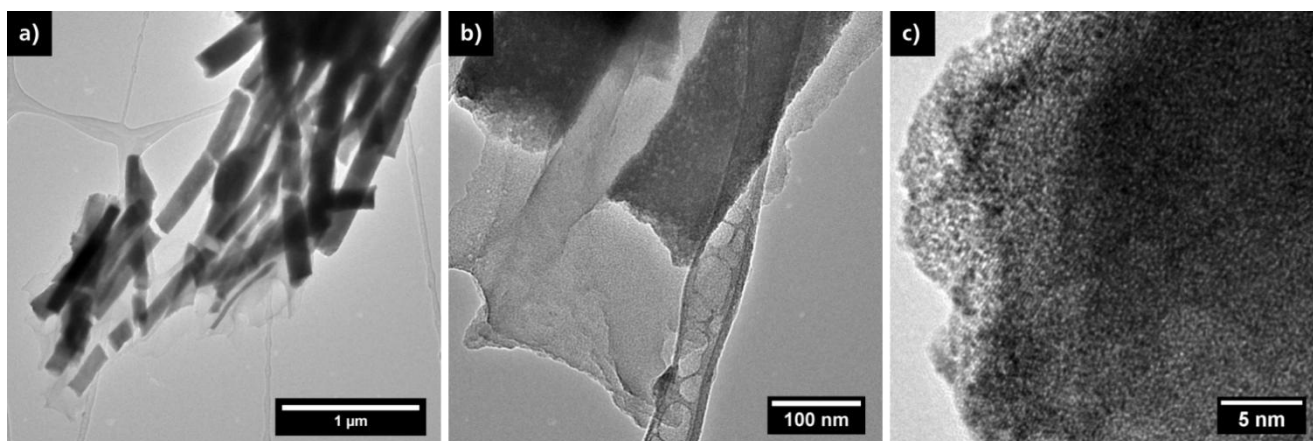


Abbildung I-91: TEM-Aufnahmen des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials nach der Zyklisierung bei einer C-Rate von 1C. Aufnahme a) zeigt die Bruchstellen der Nanodrahtstruktur, wohingegen b) die amorphe Matrix demonstriert. c) veranschaulicht die Kristallinität der Nanodrahtstruktur.

Anhand der XPS-Analyse des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials nach der Zyklisierung bei einer Rate von 1C werden die Signale für die W4f-, C1s-, O1s- sowie Li1s-Rumpfniveaus erhalten (Abbildung I-92). Die Anpassung des W4f-Rumpfniveauspektrums führt zu zwei Spin-Bahn-Dubletts mit den Maxima bei Bindungsenergien von 33,9 bzw. 36,0 sowie 35,9 bzw. 38,0 eV (Abbildung I-92 a)). Folglich sind die Spin-Bahn-Dubletts den W4f<sub>7/2</sub>- bzw. W4f<sub>5/2</sub>-Rumpfniveaus zuzuordnen, weisen die typische Energiedifferenz der W4f<sub>7/2</sub>- bzw. W4f<sub>5/2</sub>-Rumpfniveaus von 2,1 eV auf und bestätigen die Existenz von W<sup>+5</sup> und W<sup>+6</sup> im WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial nach der Zyklisierung.<sup>[231,275,276]</sup> Der Anteil von W<sup>+5</sup> innerhalb des untersuchten Materials kann auf 10 % bestimmt werden. Zur Anpassung des C1s-Rumpfniveauspektrums werden vier Komponenten mit Maxima bei 285,0, 286,8, 288,7 sowie 290,4 eV benötigt, die sowohl C-C/C-H-, C-O, COO- und CO<sub>3</sub>-Spezies zuzuweisen sind als auch auf die Zersetzung des Elektrolyten hindeuten (Abbildung I-92 b)).<sup>[260,261,279-282]</sup> Das O1s-Rumpfniveauspektrum lässt sich durch drei Komponenten mit den Maxima bei 528,7, 531,2 sowie 532,3 eV anpassen, die auf Li<sub>2</sub>O, W-O-Bindungen und CO<sub>3</sub>-Spezies zurückzuführen sind und auf die Bildung der SEI sowie nicht stöchiometrisches WO<sub>3</sub> hinweisen können (Abbildung I-92 c)).<sup>[231,260,261,279-286]</sup> Diese Ergebnisse unterstützend, erfolgt die Anpassung des Li1s-Rumpfniveauspektrums mit zwei Komponenten bei 54,2 sowie



55,6 eV, die  $\text{Li}_2\text{O}$  bzw.  $\text{LiF}$  zugeordnet werden können und damit auch die Bildung der SEI bestätigen (Abbildung I-92 d)).<sup>[261,279]</sup>

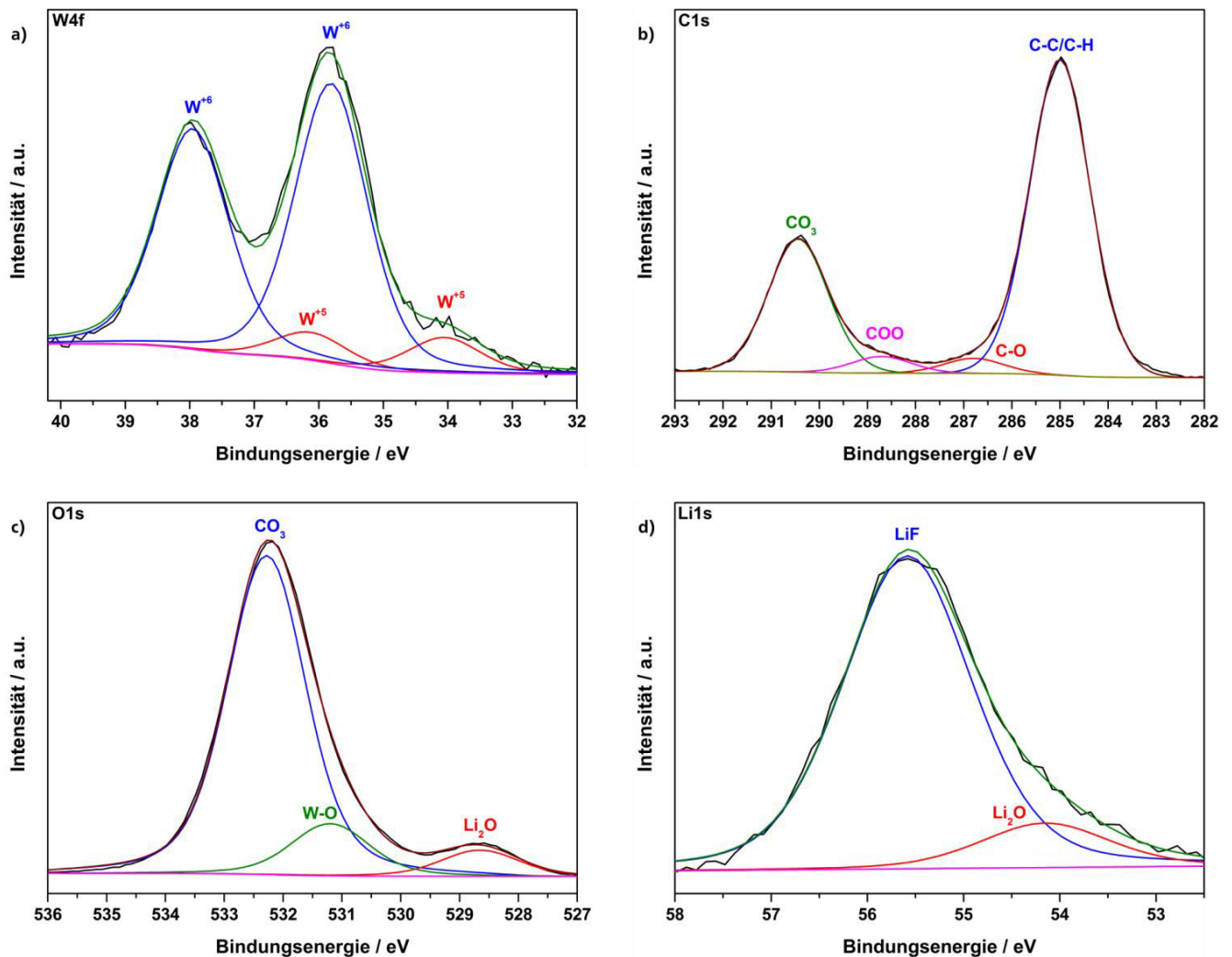


Abbildung I-92: XPS-Analyse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklisierung bei einer C-Rate von 1C. a)-d) zeigen die Spektren der W4f-, C1s-, O1s- und Li1s-Rumpfniveaus mit der zugehörigen Anpassung.

Werden die TEM- und XPS-Untersuchungsergebnisse der zyklisierten Elektroden auf Basis des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials miteinander verglichen, sind signifikante Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten C-Rate festzustellen. Während die TEM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, das bei einer C-Rate von C/20 zyklisiert wurden, beinahe vollständig zerstörte und ausschließlich amorphe Nanodrahtstrukturen zeigen, sind bei einer C-Rate von 1C weiterhin Nanodrähte mit kristallinen Bereichen zu beobachten. Somit scheint eine niedrigere C-Rate einen negativen Effekt auf die Struktur und Kristallinität der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zu haben.<sup>[10,11]</sup> Dementsprechend sollte auch der charakteristische stetige Kapazitätsverlust bei der Zyklisierung zu erklären und auf die steigende Amorphie des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials zurückzuführen sein.<sup>[10–12]</sup>

Hiermit übereinstimmend sind durch den Vergleich der W4f-, C1s sowie O1s-Rumpfniveauspektren des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial vor und nach der Zyklisierung zum einen Hinweise auf die Bildung der SEI, insbesondere durch Carbonat-Spezies der C1s- und O1s-Rumpfniveauspektren, zu erhalten (Tabelle I-10).

Tabelle I-10: Übersicht zur Anpassung der Rumpfniveauspektren der WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterialien in Abhängigkeit der Zyklisierung.

Material	W4f <sub>7/2</sub> / W4f <sub>5/2</sub>		C1s		O1s	
	Signale / eV	Zuordnung	Signale / eV	Zuordnung	Signale / eV	Zuordnung
WO <sub>3</sub> /C vor der Zyklisierung	35,9 / 38,0	W <sup>+6</sup>	285,0 286,6 288,3	C-C/C-H C-O COO	530,9 532,5 534	W-O COO C-OH
WO <sub>3</sub> /C zyklisiert, niedrige C-Rate	33,9 / 36,0	W <sup>+5</sup>	285,0	C-C/C-H	531,4 532,4	W-O CO <sub>3</sub>
	35,9 / 38,0	W <sup>+6</sup>	286,4 288,8 290,3	C-O COO CO <sub>3</sub>		
WO <sub>3</sub> /C zyklisiert, hohe C-Rate	33,9 / 36,0 35,9 / 38,0	W <sup>+5</sup>	285,0	C-C/C-H	528,7	Li <sub>2</sub> O
			286,8	C-O	531,2	W-O
		W <sup>+6</sup>	288,7	COO	532,3	CO <sub>3</sub>
			290,4	CO <sub>3</sub>		

Zum anderen kann die Existenz von Wolfram in der Oxidationsstufe +5 und damit strukturelle Änderungen des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials nach der Zyklisierung nachgewiesen werden. Des Weiteren demonstriert die Gegenüberstellung der W4f-Rumpfniveauspektren des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials nach der Zyklisierung, dass bei einer hohen C-Rate von 1C deutlich weniger W<sup>+5</sup> gebildet wird (10 zu 37 % W<sup>+5</sup>). Folglich sollte bei einer hohen C-Rate ein geringerer Anteil an Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> bzw. WO<sub>3-x</sub> entstehen und sich hierdurch die höhere Kristallinität sowie die intaktere Nanodrahtstruktur des Kompositmaterials erklären lassen. Dies resultiert daraus, dass sich bei höheren C-Raten und der reduzierten Anzahl elektrochemischer Prozesse aufgrund der limitierten Li-Ionen-Diffusion im WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial der mechanische Stress auf einen kleineren Bereich der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte konzentrieren sollte (vgl. Abbildung I-87, Abbildung I-88). Dementsprechend sinkt die Kapazität anfangs schnell ab und nähert sich anschließend, basierend auf den diffusionskontrollierten Prozessen, einem konstanten Niveau an.<sup>[18,107]</sup> Bei langsamerer C-Rate ist hingegen die Eindringtiefe der Li-Ionen in das WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial größer und die Prozesse der (De-)Interkalations- bzw. Konversionsreaktion finden zahlreicher statt. Als Konsequenz ist, analog zu anderen Konversionsmaterialien, die stetige lineare Abnahme der Kapazität in der ersten Hälfte der Zyklisierung zu beobachten, die auf die Volumenexpansion und zunehmende Amorphisierung des WO<sub>3</sub> zurückzuführen ist.<sup>[10–12,111,114,236]</sup> Ferner ist hierdurch auch das Zyklisierungsverhalten des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials bei einer Messung mit verschiedenen C-Raten zu erklären (vgl. Abbildung I-84). Am Ende dieser Messung nach 180 Zyklen kann der Anfangswert der Kapazität der C/20-Rate wieder nahezu erreicht werden, obwohl die Zyklisierung zwischenzeitlich bei 1C und 2C erfolgte. Dies weist darauf hin, dass die Struktur des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials sowie die Möglichkeit zu (De-)Interkalations- bzw. Konversionsreaktionen aufgrund der zwischenzeitlich hohen C-Raten gegenüber einer Zyklisierung bei konstanter C-Rate von C/20 über 200 Zyklen in höherem Maß erhalten geblieben ist.

Nachdem die Abhängigkeit zwischen unterschiedlichen C-Raten und der strukturellen Stabilität des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials abgeschlossen war, wurde der Einfluss des Spannungsbereichs der Zyklisierung auf die Struktur des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials untersucht, um die Effekte der Li-(De-)Interkalations- und Konversionsreaktion auf die Struktur gezielt zu separieren.

## Einfluss des Spannungsbereichs der Zyklisierung auf die Struktur des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials

Zur Untersuchung des Einflusses des Spannungsbereichs bzw. der Li-(De-)Interkalations- und Konversionsreaktion auf die Struktur des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials wurden zum einen Elektroden bei einer C-Rate von C/10 im Spannungsbereich von 1-3 V zyklisiert (Abbildung I-93). Hierdurch sollte einzig der Effekt der Li-(De-)Interkalation auf die Struktur des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials erkennbar werden (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[114,115]</sup> Zum anderen wurde der Spannungsbereich auf 0,5-3 V eingegrenzt, um den Prozess der Li-(De-)Interkalation vollständig zu gewährleisten und die Konversionsreaktion des Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, die überwiegend unterhalb von 0,5 V erfolgen sollte, möglichst zu verhindern. Als C-Raten im Spannungsbereich von 0,5-3 V wurden C/10 und 1C verwendet, damit der Effekt einer hohen C-Rate auf das WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial erneut geprüft werden konnte (Abbildung I-93).

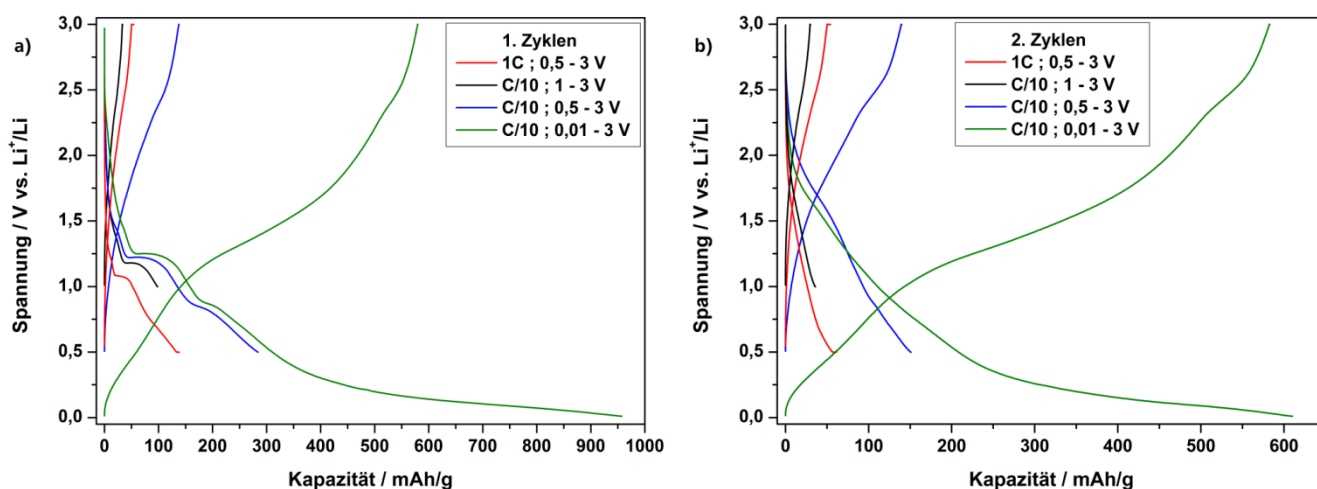


Abbildung I-93: Entlade-Ladekurven des ersten (a)) und zweiten (b)) Zyklus des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials bei C-Raten von 1C und C/10 in den Spannungsbereichen von 1-3 V, 0,5-3 V sowie 0,01-3 V.

Anhand der verschiedenen Entlade-Ladekurven des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials ist einerseits der ähnliche Kurvenverlauf bis zur jeweiligen Spannungsgrenze im ersten Zyklus festzustellen (Abbildung I-93 a)). Dementsprechend resultieren die Plateaus bei 1,25 und 0,8 V bei der Entladung der Li-Ionen-Zellen überwiegend aus der SEI-Bildung, irreversiblen Phasenumwandlungen des WO<sub>3</sub> und der Entstehung von Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> durch die Interkalation von Li-Ionen in das WO<sub>3</sub>-Gitter.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Andererseits zeigt sich, dass durch die Variation der Entladeschlussspannung eine Separation der einzelnen Prozesse bei der Zyklisierung möglich sein sollte. Dies wird neben der unterschiedlichen Anzahl an Plateaus im Verlauf der Entladung auch durch die erhaltenen Entladekapazitäten deutlich. So sind durch die Erhöhung der Entladeschlussspannung von 0,01 auf 0,5 und 1 V Entladekapazitäten von 957, 284 und 98 mAh/g zu erhalten, die den signifikanten Einfluss des gewählten Spannungsbereichs auf die Zyklisierung demonstrieren (Abbildung I-93 a)). Infolgedessen sind mit Erhöhung der Entladeschlussspannung aufgrund einer geringeren Zahl von Redoxprozessen im Verlauf der Entladung kleinere Kapazitäten zu beobachten.

Des Weiteren ist durch die Gegenüberstellung der Entladekapazitäten einer C-Rate von C/10 und 1C im verwendeten Spannungsbereich von 0,5-3 V nochmals die Verringerung der Kapazität bei einer erhöhten C-Rate zu erkennen (Abbildung I-93 a), Tabelle I-11). Diese Beobachtungen des ersten Zyklus können durch die Entlade-Ladekurven des zweiten Zyklus bestätigt werden (Abbildung I-93 b)). Demzufolge kann bei einer C-Rate von C/10 eine Entladekapazität von 151 mAh/g erhalten werden, wo-

hingegen sich 61 mAh/g für eine C-Rate von 1C ergeben. Auch anhand des Profils der Entladekurven im zweiten Zyklus zeigt sich der Effekt des geänderten Spannungsbereichs sowohl an der Zahl der Plateaus als auch an den resultierenden Entladekapazitäten, die 610, 151 und 36 mAh/g für Entladeschlussspannungen von 0,01 V, 0,5 V sowie 1 V betragen (Abbildung I-93 b), Tabelle I-11). Folglich verringert sich die Kapazität des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials um 75 % bzw. 94 %, sobald die Entladeschlussspannung auf 0,5 bzw. 1 V erhöht wird. Hieraus resultierend ist, basierend auf dem Profil der Entlade-Ladekurven und den ermittelten Kapazitäten, anzunehmen, dass der überwiegende Teil der Kapazität auf die Konversionsreaktion von Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> zu W<sup>0</sup> und Li<sub>2</sub>O zurückzuführen ist (Abbildung I-93). Dies geht aus dem flachen Spannungsverlauf unterhalb von etwa 0,3 V hervor, der für die Zyklisierung in den Spannungsbereichen von 0,5-3 V und 1-3 V nicht ersichtlich ist. Zudem ist hierdurch eine Erklärung für die verringerten Kapazitäten zu erhalten, die weitestgehend mit der (De-)Interkalation von Li-Ionen bis zu einer Spannung von ungefähr 0,7 V und der ausbleibenden Konversionsreaktion zu begründen sein sollten (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[107,114,115,122,236]</sup>

Tabelle I-11: Übersicht einiger Entladekapazitäten des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials abhängig von C-Rate, Spannungsbereich und Zyklenzahl.

C-Rate	Spannungsbereich / V	Entladekapazität <sub>Zyklus</sub> / mAh/g
C/10	1 - 3	98 <sub>1</sub> ; 36 <sub>2</sub> ; 21 <sub>200</sub>
C/10	0,5 - 3	284 <sub>1</sub> ; 151 <sub>2</sub> ; 135 <sub>200</sub>
C/10	0,01 - 3	957 <sub>1</sub> ; 610 <sub>2</sub> ; 214 <sub>200</sub>
1C	0,5 - 3	138 <sub>1</sub> ; 61 <sub>2</sub> ; 46 <sub>200</sub>
1C	0,01 - 3	459 <sub>1</sub> ; 243 <sub>2</sub> ; 72 <sub>200</sub>

Neben dem Einfluss des verringerten Spannungsbereichs auf die Höhe der Kapazitäten kann auch ein geändertes Zyklisierungsverhalten gegenüber dem kompletten Spannungsbereich von 0,01-3 V beobachtet werden (Abbildung I-94). Während bei einer C-Rate von C/20 und C/10 bei der Zyklisierung des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials im Spannungsbereich von 0,01-3 V eine stetige Verringerung der Kapazität festzustellen ist, verläuft die Kapazität innerhalb der reduzierten Spannungsbereiche nahezu konstant (Abbildung I-94 a)).

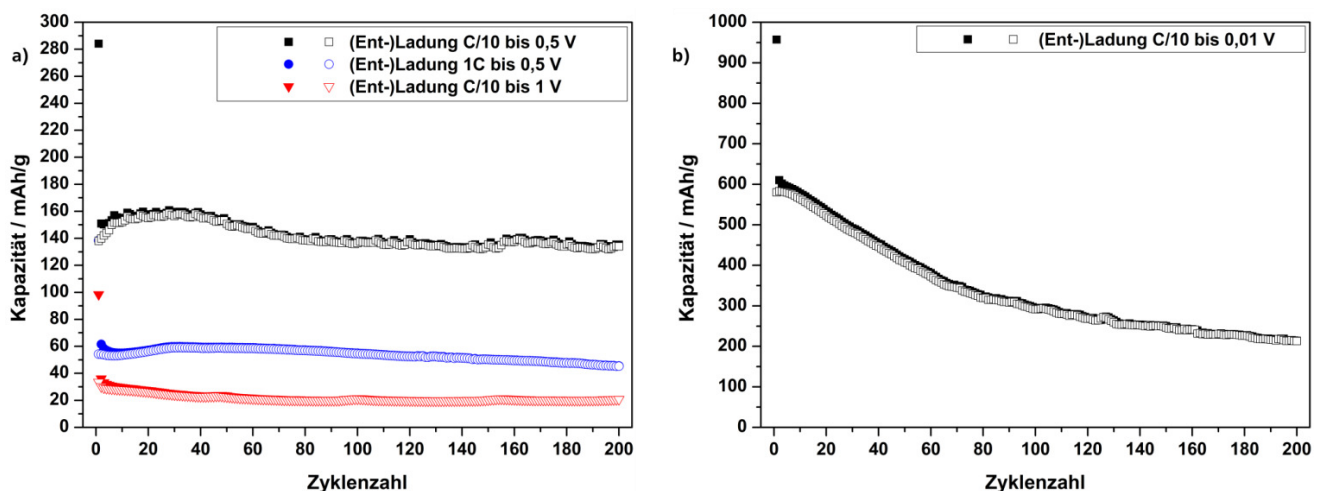


Abbildung I-94: Zyklisierungsverhalten des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials abhängig von der C-Rate und dem verwendeten Spannungsbereich. a) zeigt die Auftragung der Kapazität gegen die Zyklenzahl bei reduzierten Spannungsbereichen, wohingegen b) den Kapazitätsverlauf bei einer Zyklisierung von 0,01-3V veranschaulicht (b).

Es ergeben sich nach 200 Zyklen Entladekapazitäten von 135 und 21 mAh/g für eine C-Rate von C/10 in einem Spannungsbereich von 0,5-3 V und 1-3 V (Tabelle I-11). Somit wird die Tendenz der ersten zwei Zyklen, die auf eine deutliche Verringerung der Kapazität durch die Reduzierung des Spannungsbereichs hinweist, auch nach einer höheren Zyklenzahl bestätigt. Des Weiteren wird durch den Vergleich der Kapazitäten bei C-Raten von 1C und C/10 im identischen Spannungsbereich von 0,5-3 V erneut die Kapazitätsverringerung durch schnelleres Entladen und Laden demonstriert. Letztlich resultiert aus der Erhöhung der Entladeschlussspannung eine Verringerung der Kapazität und ein konstantes Zyklisierungsverhalten (Abbildung I-94 a)). Diese Beobachtungen sollten sich abermals durch eine weitestgehende Vermeidung der Konversionsreaktion von  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zu  $\text{W}^0$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  unterhalb von 0,5 V erklären lassen (vgl. Abbildung I-93 a), b)). Zudem wird durch den Vergleich der Kapazitäten deutlich, dass der Großteil der Kapazität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials auf der Konversionsreaktion basiert. Darüberhinaus scheint dieser Teilprozess der Interaktion von Li-Ionen mit dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial bei dessen Zyklisierung maßgeblich an der stetigen Kapazitätsverringerung beteiligt zu sein.<sup>[12]</sup> Dies kann damit begründet werden, dass die kontinuierliche Kapazitätsverringerung ausschließlich bei niedrigen C-Raten von C/20 und C/10 im Spannungsbereich von 0,01-3 V festzustellen ist (Abbildung I-94 b)). Demgegenüber bleibt die starke Reduzierung der Kapazität im Verlauf der Zyklisierung für erhöhte Entladeschlussspannungen aus.

Analog zu den bisher erhaltenen Daten zum Einfluss der C-Rate auf den strukturellen Erhalt des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, die den Verlust der Kristallinität bei niedrigen C-Raten veranschaulichen, sollten sich für variierende Spannungsbereiche ähnliche Resultate ergeben. Infolgedessen ist für geringere C-Raten, größere Spannungsbereiche der Zyklisierung und einer damit einhergehenden Steigerung elektrochemischer Prozesse sowie der Erhöhung der Kapazität, eine Abnahme der Kristallinität der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte im Kompositmaterial zu erwarten.

Anhand der TEM-Untersuchung der verschiedenen zyklisierten Elektroden des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials kann mit größer werdendem Spannungsbereich der Zyklisierung und niedrigerer C-Rate die kontinuierlich steigende Amorphie der zuvor kristallinen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte ermittelt werden (Abbildung I-95). Nach der Zyklisierung bei einer C-Rate von C/10 im Spannungsbereich von 1-3 V sind kristalline  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte erkennbar, die im Vergleich zum Ausgangsmaterial einen erhöhten Durchmesser von 90-120 nm aufweisen (Abbildung I-95 a)-c)). Somit liegen die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte innerhalb des Kompositmaterials nach der Zyklisierung, trotz der recht niedrigen C-Rate, morphologisch nahezu unverändert vor. Diese Beobachtungen sowie die niedrige Kapazität dieses  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials sollten damit zu erklären sein, dass die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte im gewählten Spannungsbereich mit Li-Ionen ausschließlich über den Mechanismus der (De-)Interkalation reagieren können.<sup>[10,11,114,115]</sup> Demgegenüber zeigt sich bei identischer C-Rate von C/10, aber einem Spannungsbereich von 0,5-3 V, der Effekt einer höheren Anzahl elektrochemischer Prozesse auf das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial (Abbildung I-95 d)-f)). Durch die Reduzierung der Entladeschlussspannung auf 0,5 V sollte der Prozess der Li-(De-)Interkalation vollständig erfolgen, die Ausbildung der SEI weiter voranschreiten und gegebenenfalls die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zu  $\text{W}^0$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  beginnen.<sup>[114,115]</sup> Infolgedessen ist eine Vergrößerung des Durchmessers der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte auf etwa 150 nm und ein signifikanter Verlust der Kristallinität zu registrieren (Abbildung I-95 d)-f)). Wird das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial im identischen Spannungsbereich von 0,5-3 V, jedoch bei einer höheren C-Rate von 1C zyklisiert, ist in Übereinstimmung mit zuvor erhaltenen Ergebnissen, eine höhere Kristallinität der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zu ermitteln (Abbildung I-95 g)-i)). Die polykristallinen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte besitzen einen Durchmesser von 100 nm, dessen minimale Zunahme im Verlauf der Zyklisierung durch die Kristallinität der Nanodrähte und die



geringer ausgebildete SEI zu erklären sein kann. Beispielsweise kann die SEI in Abhängigkeit der verwendeten C-Rate und Zyklenzahl poröser werden oder an Stärke gewinnen.<sup>[37,277]</sup>

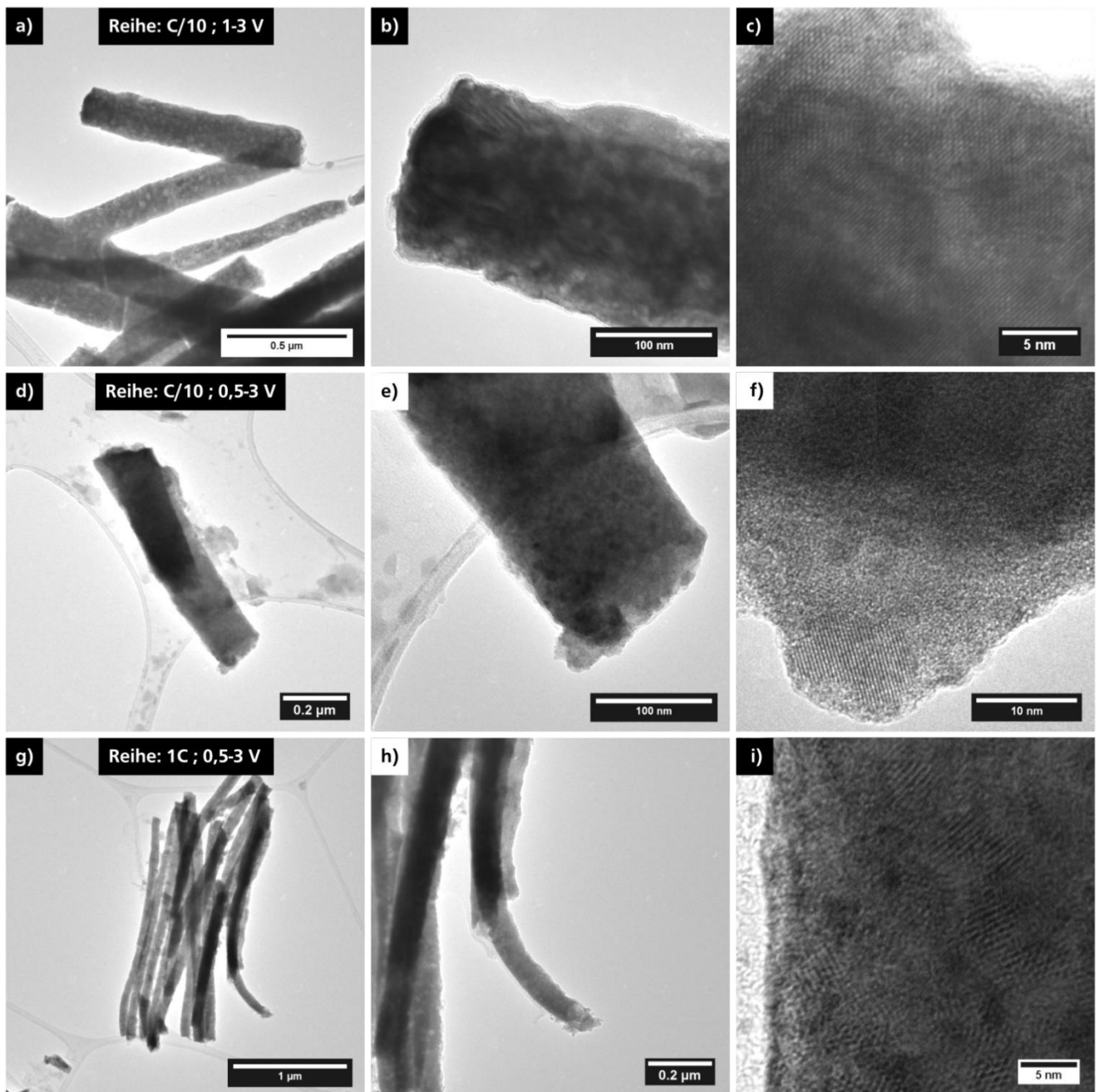


Abbildung I-95: TEM-Aufnahmen des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklierung in verschiedenen Spannungsbereichen und bei variierender C-Rate. Aufnahmen a) bis c) zeigen das Material, das nach einer Zyklierung von 1-3 V bei einer C-Rate von C/10 erhalten wurde. Im Gegensatz dazu ist anhand von d)-f) das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial, das bis zu einer Entladeschlussspannung von 0,5 V bei einer C-Rate von C/10 zykliert wurde, erkennbar. Das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial, das aus der Zyklierung im Bereich von 0,5-3 V bei einer C-Rate von 1C hervorging, ist durch g)-i) repräsentiert.

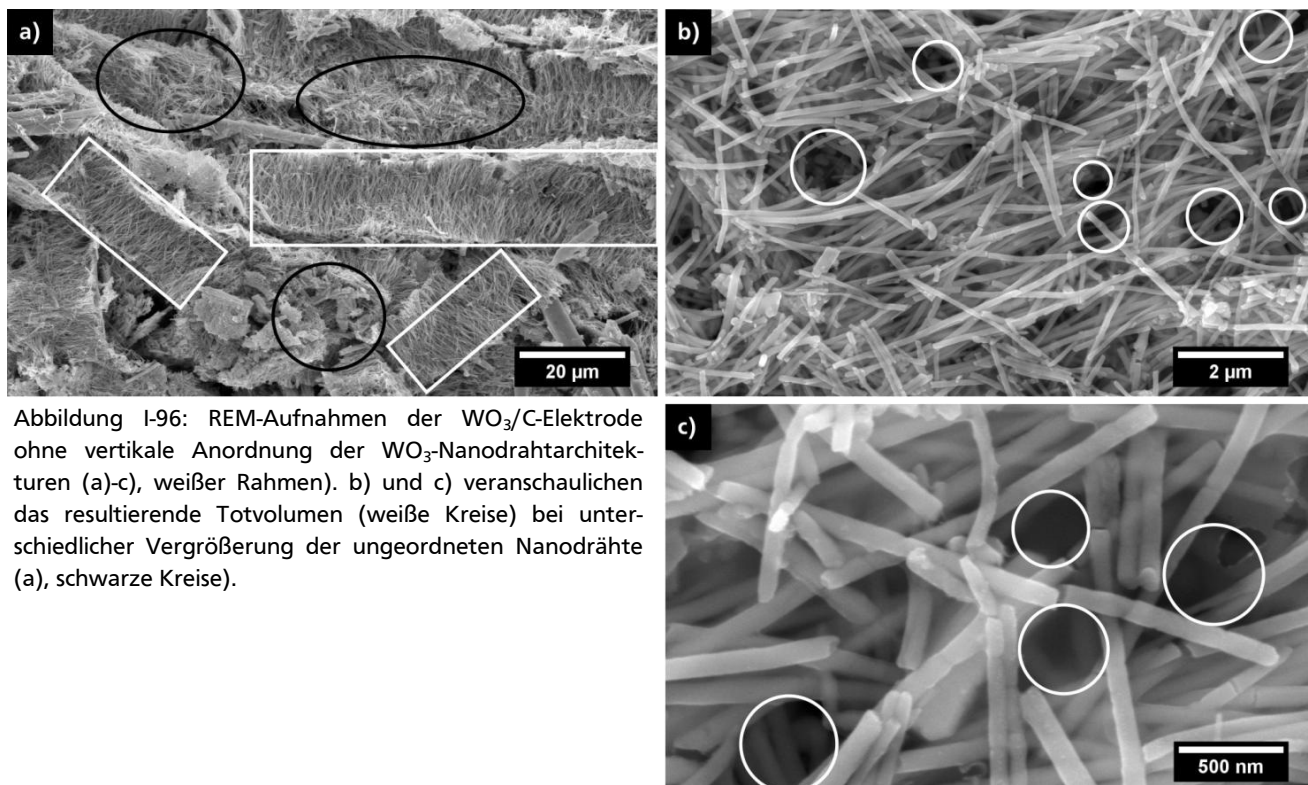
Somit lässt sich die angenommene Korrelation zwischen steigender Amorphie und Zerstörung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei niedrigen C-Raten bestätigen. Basierend auf einer geringen C-Rate, die eine tiefere Diffusion der Li-Ionen in das Kompositmaterial und damit eine steigende Zahl an Redoxprozessen ermöglicht, nimmt die Kristallinität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial ab.<sup>[10-12,278]</sup> Des Weiteren zeigt die Zyklierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials in verschiedenen Spannungsbereichen, dass so-

wohl die Kapazität als auch die Kristallinität des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials von der Art des Reaktionstyps abhängig sind. Dementsprechend kann nach der Zyklisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials im Spannungsbereich von 1-3 V, in dem die (De-)Interkalation von Li-Ionen erfolgen sollte, eine hohe Kristallinität der Nanodrähte beobachtet werden.<sup>[107,114,115]</sup> Diese nimmt mit Reduzierung der Entladeschlussspannung und dem möglichen Beginn der Konversionsreaktion signifikant ab, sodass nach der Zyklisierung im Spannungsbereich von 0,01-3 V keinerlei Anzeichen von Kristallinität, aber die höchste Kapazität zu bestimmen ist. Folglich kann darauf geschlossen werden, dass neben einer niedrigen C-Rate, hauptsächlich die Konversionsreaktion für die Amorphie und Zerstörung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, aber auch dessen hohe elektrochemische Kapazität verantwortlich ist.<sup>[10-12]</sup>

#### I-2.4.5 Untersuchung des Vorteils der vertikalen Anordnung des $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials auf ausgewählte Kenngrößen der Li-Ionen-Zellen

Im bisherigen Verlauf der elektrochemischen Charakterisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials erfolgte die Präparation der Elektroden unter Erhalt der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitektur. Um den Effekt der vertikalen Anordnung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitektur innerhalb des Kompositmaterials zu untersuchen, wurden Elektroden mit dem Ziel hergestellt, die vertikale Anordnung bzw. zusammenhängende Architektur der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zu zerstören. Dazu wurden die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit Saccharose-Lösung kräftig vermischt, auf Kupferfolie aufgetragen, getrocknet und karbonisiert, sodass eine Elektrode mit einem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 80:20 resultierte.

Die REM-Aufnahmen dieser  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Elektrode zeigen, dass das kräftige Vermischen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit der Saccharose-Lösung zur partiellen Zerstörung der Nanodrahtarchitektur innerhalb des Kompositmaterials führt (Abbildung I-96 a)).



Diese ist zum einen durch den Verlust der vertikalen Anordnung der noch intakten Nanodrahtarchitekturen gegenüber der Kupferfolie erkennbar ((Abbildung I-96 a), weiße Rahmen). Zum anderen sind Bereiche ungeordneter, gebrochener  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte und damit der Verlust der zusammenhängenden Architektur zu beobachten ((Abbildung I-96 a), schwarze Kreise). Bei Vergrößerung dieser Bereiche wird zudem das Totvolumen ersichtlich, das sich aus der zufälligen Verteilung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte ergibt und die Effektivität der Elektrodenbeschichtung im Vergleich zur vertikalen Anordnung reduziert ((Abbildung I-96 b), c), weiße Kreise). Das Zyklierungsverhalten dieses ungeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials entspricht weitestgehend dem Kapazitätsverlauf bisher untersuchter  $\text{WO}_3$ -Elektroden mit stetiger Kapazitätsverringerung bei steigender Zyklenzahl (Abbildung I-97 a)). Demzufolge reduziert sich die Anfangskapazität von 830 mAh/g auf eine Entladekapazität von 554 mAh/g im zweiten Zyklus, was durch die Ausbildung der SEI und Deformation der  $\text{WO}_3$ -Struktur zu begründen ist.<sup>[107,114,115,236]</sup> Zwischen dem 2. und 70. Zyklus beträgt die Verringerung der Entladekapazität durchschnittlich 3 mAh/g (0,65 %) pro Zyklus, sodass eine Entladekapazität von 353 mAh/g im 70. Zyklus erzielt wird (Abbildung I-97 b)). Anschließend wird der Abfall der Kapazität pro Zyklus geringer und es resultiert eine Endkapazität von 187 mAh/g nach 200 Zyklen. Somit befindet sich die Endkapazität des ungeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials unter der Endkapazität des vertikal angeordneten Kompositmaterials von 202 mAh/g. Im Gegensatz dazu liegt die durchschnittliche Coulomb-Effizienz der untersuchten Li-Ionen-Zelle mit einem Wert von 98 % auf vergleichbarem Niveau zum vertikal angeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial. Dementsprechend zeigt sich bereits jetzt der Vorteil des vertikal angeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials und einer dreidimensionalen Elektrodengeometrie.<sup>[23,24,26,177]</sup>

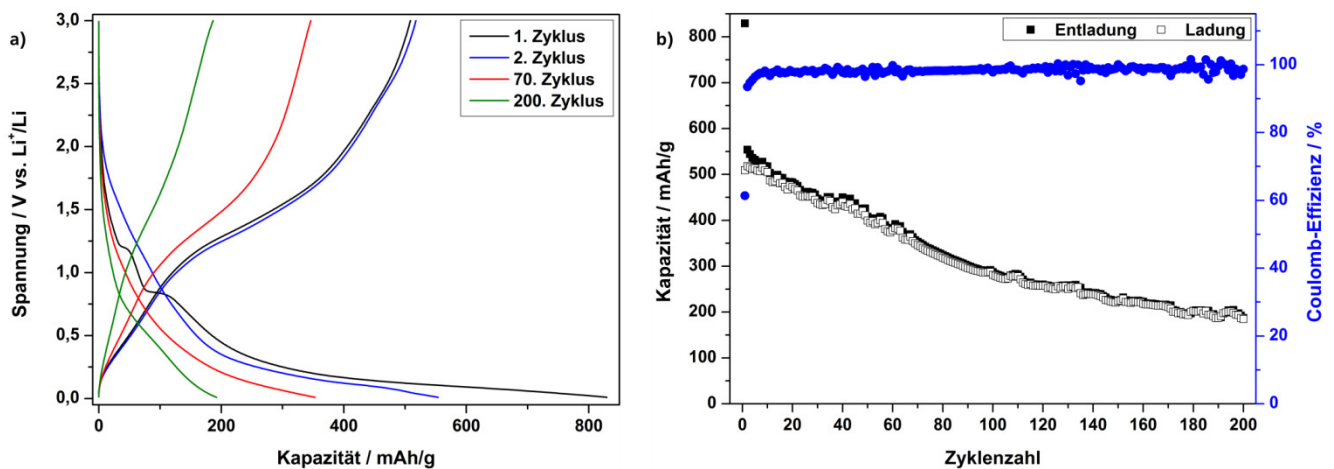


Abbildung I-97: Entlade-Ladekurven (a)) und Zyklierungsverhalten (b)) des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials ohne vertikale Anordnung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte bei einer C-Rate von C/20 in einem Spannungsbereich von 0,01-3 V.

Um den Vorteil der dreidimensionalen Elektrodengeometrie und des vertikal angeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials weiter zu verdeutlichen, wird die makroskopisch elektrochemisch aktive Elektrodenfläche berücksichtigt. Aufgrund der Architektur des vertikal angeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials besteht die Möglichkeit einer kompakteren Elektrodenpräparation vergleichend zum ungeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial. Demzufolge werden bei gleicher Masse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials und identischem Durchmesser des Stromableiters im Falle der vertikalen Anordnung makroskopisch nur etwa 66 % der Fläche des Stromableiters belegt und das Totvolumen gegenüber dem ungeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial reduziert (Abbildung I-98). Erfolgt nun die Normierung der Kapazität auf Basis der elektrochemisch aktiven Elektrodenfläche kann im Vergleich zur gra-

vimetrischen Kapazität ein signifikanter Kapazitätsunterschied zwischen beiden  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Elektrodensystemen bzw. -geometrien ermittelt werden (Abbildung I-98, Tabelle I-12).

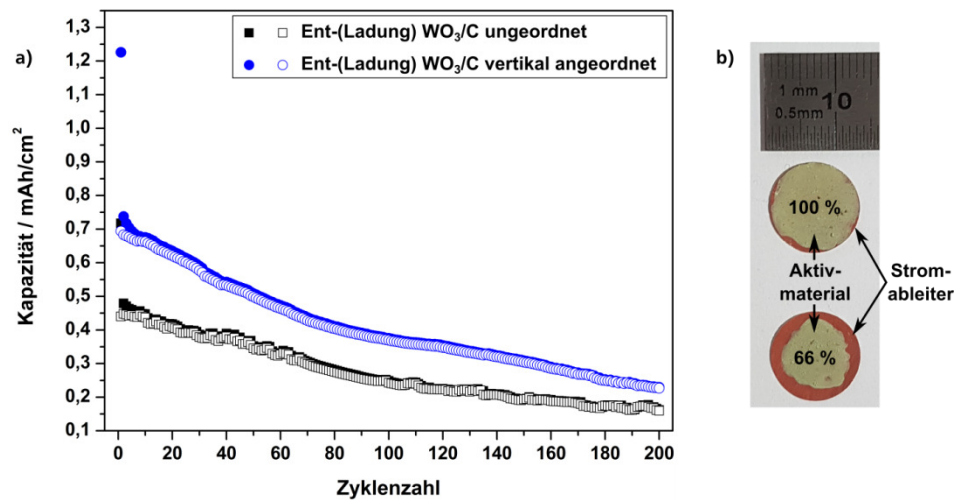


Abbildung I-98: Vergleich des Zyklisierungsverhaltens des vertikal angeordneten und ungeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei einer C-Rate von C/20 im Bereich von 0,01-3 V (a)). Die Entlade- und Ladekapazitäten sind auf die zur Präparation benötigte Fläche des Stromableiters normiert. Der unterschiedliche makroskopische Bedeckungsgrad der Stromableiter von 100 und 66 % ist in b) beispielhaft anhand zweier Elektroden veranschaulicht ist.

Anhand der Daten zeigt sich, dass die flächenbezogene Kapazität des vertikal angeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials die des ungeordneten  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials um bis zu 43 % übertrifft. Folglich ist sowohl der Vorteil einer vertikalen Anordnung elektrochemisch aktiver Materialien auf möglichst geringer Elektrodengrundfläche nachgewiesen als auch die erfolgreiche Entwicklung einer dreidimensionalen Elektrodengeometrie demonstriert.

Tabelle I-12: Übersicht der Entladekapazitäten bei verschiedenen Zyklenzahlen und abhängig von der Anordnung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials.

$\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit	Entladekapazität / $\text{mAh}/\text{cm}^2$				
	1. Zyklus	2. Zyklus	50. Zyklus	100. Zyklus	200. Zyklus
Vertikale Anordnung	1,23	0,74	0,5	0,37	0,23
Ungeordnet	0,71	0,48	0,35	0,25	0,16



## I-2.5 Herstellung von LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikeln als Kathodenmaterial zur Entwicklung einer Li-Ionen-Vollzelle auf Basis des WO<sub>3</sub>/C-Komposits als Anodenmaterial

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurden zur elektrochemischen Untersuchung der Elektrodenmaterialien ausschließlich Halbzellen verwendet, bei denen Lithium-Folie als Gegen- sowie Referenzelektrode eingesetzt wurde. Als weiteres Ziel der Arbeit sollte auch die Erprobung des WO<sub>3</sub>/C-Komposits als Anodenmaterial in einer Li-Ionen-Vollzelle stattfinden, sodass die Lithium-Folie in den bislang untersuchten Halbzellen durch ein geeignetes Kathodenmaterial substituiert werden musste. Hierfür wurde das in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzte Lithiumcobaltoxid gewählt. Nach Möglichkeit sollte die angewendete Synthesemethode für LiCoO<sub>2</sub> die Darstellung von Nanopartikeln erlauben, die in späteren Arbeiten, beispielsweise zur Beschichtung eindimensionaler Strukturen, wie CNTs, benutzt werden können. Aus diesem Grund fiel die Entscheidung für einen Sol-Gel-Prozess, der die Herstellung von LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikeln bei einer niedrigen Temperatur von 550 °C mit einer Kapazität von 115 mAh/g ermöglichen soll.<sup>[55]</sup> Zudem wurden sowohl die Kalzinierungstemperatur als auch -zeit des Sol-Gel-Prozesses variiert, um eine mögliche, auf der Niedrig- und Hochtemperaturphase des LiCoO<sub>2</sub> basierende Verbesserung der elektrochemischen Leistung der Nanopartikel zu überprüfen.<sup>[1,20,57,287]</sup>

### I-2.5.1 Darstellung und Charakterisierung der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel

In Anlehnung an Okubo *et al.*<sup>[55]</sup> erfolgte die Darstellung von LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikeln auf Basis eines Sol-Gel-Prozesses, wofür Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat, Lithiumnitrat und das Triblockcopolymer Pluronic® P123 als Tensid in Ethanol gelöst wurden. Nach dem Verdampfen des Ethanols wurde das resultierende Gel kalziniert und ein bräunlich, schwarzes Material erhalten. Die Kalzinierung des Gels fand bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten statt, um den Einfluss der Kalzinierungsbedingungen auf die Partikelgröße, Kristallinität und elektrochemische Leistung des resultierenden LiCoO<sub>2</sub> explizit für den ausgewählten Sol-Gel-Prozess zu untersuchen. Dazu wurden die Temperaturen zwischen 550-850 °C variiert, wohingegen die Kalzinierungszeit 10 min, eine Stunde und fünf Stunden betrug (Tabelle I-13).

Tabelle I-13: Verwendete Kalzinierungsparameter zur Darstellung des LiCoO<sub>2</sub>.

Temperatur / °C	550	700	850
Zeit / min	10; 60; 300	10; 60; 300	10; 60; 300

Zur besseren Übersicht wurde das LiCoO<sub>2</sub>, das aus dem Sol-Gel-Prozess und anschließender Kalzinierung hervorging, im weiteren Verlauf der Arbeit nach den entsprechenden Kalzinierungsparametern bezeichnet. Folglich werden die LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die nach der Kalzinierung des Sol-Gel-Vorläufers bei 550 °C für zehn Minuten erhalten wurden, LCO-550-10 genannt.

Anhand der REM-Aufnahmen der verschiedenen LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel zeigt sich, dass die überwiegend sphärischen Nanopartikel unabhängig von der verwendeten Kalzinierungstemperatur und -dauer als Agglomerate vorliegen (Abbildung I-99). Des Weiteren können, vergleichend zu den kommerziell erhältlichen LiCoO<sub>2</sub>-Partikeln der Firma Alfa Aesar mit einer Größe von 500-1000 nm (Abbildung I-99 a)), bei allen Kalzinierungsbedingungen deutlich kleinere Partikel dargestellt werden (Abbildung I-99 b)-g)). So werden für eine Kalzinierungszeit von zehn Minuten bei Temperaturen von 550, 700 und



850 °C jeweils Nanopartikel im Bereich von 30-50, 40-75 sowie 75-130 nm erhalten (Abbildung I-99 b)-d)), Tabelle I-14).

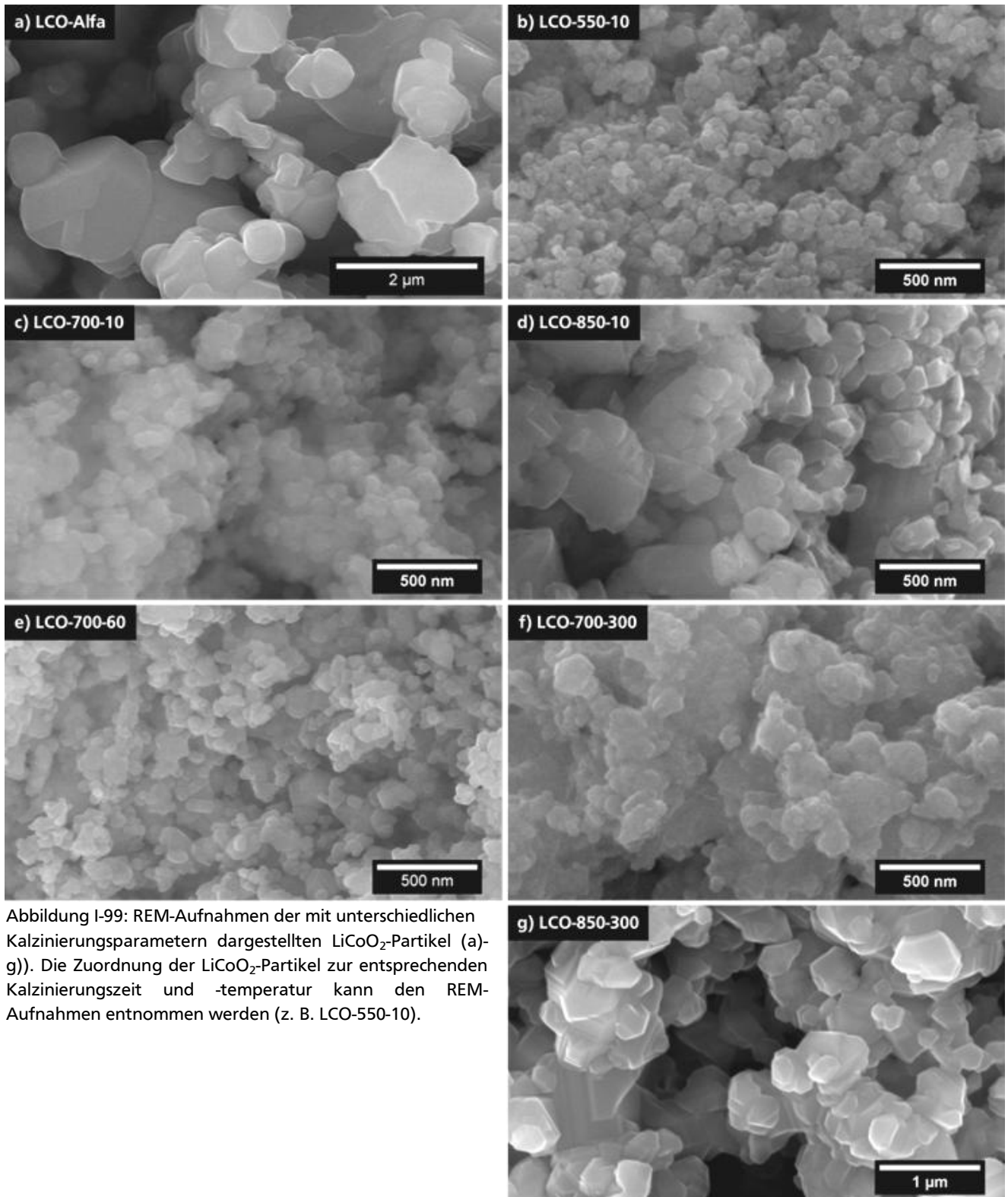


Abbildung I-99: REM-Aufnahmen der mit unterschiedlichen Kalzinierungsparametern dargestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel (a)-g)). Die Zuordnung der  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel zur entsprechenden Kalzinierungszeit und -temperatur kann den REM-Aufnahmen entnommen werden (z. B. LCO-550-10).

Dementsprechend ist der Einfluss der Temperatur auf die Partikelgröße im Bereich von 550-700 °C weniger ausgeprägt, wohingegen ab einer Temperatur von 850 °C deutliche Auswirkungen zu erkennen sind. Ähnliche Beobachtungen können auch für die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Kalzi-

nierungszeit festgestellt werden, was die REM-Aufnahmen von LCO-700-60, LCO-700-300 und LCO-850-300 verdeutlichen (Abbildung I-99 e)-g)). Für eine Kalzinierungszeit von 60 und 300 Minuten bei 700 °C werden Nanopartikel mit einer Größe von 30-75 und 40-90 nm erzeugt, die somit im Größenbereich von LCO-700-10 mit 40-75 nm liegen (Tabelle I-14). Folglich ist bei einer Temperatur von 700 °C kein eindeutiger Einfluss der Kalzinierungszeit auf die Partikelgröße ersichtlich. Im Gegensatz dazu werden bei einer Kalzinierungstemperatur von 850 °C für eine Kalzinierungszeit von zehn Minuten Partikel im Größenbereich von 75-130 nm generiert, während die Partikel nach der Kalzinierung für 300 Minuten eine breite Größenverteilung von 200-600 nm besitzen (Abbildung I-99 g)). Dies entspricht einem signifikanten Wachstum der Partikelgröße und ist ein zu erwartender Aspekt, der auf eine gesteigerte Zahl an Sinterprozessen durch die erhöhte Kalzinierungstemperatur und -zeit zurückzuführen ist. [288,289]

Tabelle I-14: Übersicht der resultierenden Partikelgröße abhängig von den verwendeten Kalzinierungsbedingungen.

Material	Kalzinierungstemperatur / °C	Kalzinierungsdauer / min	Partikelgröße / nm
LCO-550-10	550	10	30-50
LCO-700-10	700	10	40-75
LCO-700-60	700	60	30-75
LCO-700-300	700	300	40-90
LCO-850-10	850	10	75-130
LCO-850-300	850	300	200-600

Die Charakterisierung der  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel mittels TEM erfolgte auf Basis von LCO-550-10, LCO-700-10, LCO-850-10 und LCO-850-300, da diese Nanopartikel einen möglichst großen Effekt der Kalzinierungstemperatur und -zeit demonstrieren sollten (Abbildung I-100 bis Abbildung I-103). Anhand der TEM-Aufnahmen kann die Größe der agglomerierten Nanopartikel von LCO-550-10 auf 15-30 nm bestimmt werden und ist demnach mit den Ergebnissen der REM-Aufnahmen von 30-50 nm vergleichbar (Abbildung I-100 a), b)). Des Weiteren lässt sich beobachten, dass selbst bei der niedrigsten Kalzinierungstemperatur von 550 °C, kristalline Nanopartikel entstanden sind, die sich durch das SAED  $\text{LiCoO}_2$  mit der JCPDS-Nr. 50-0653 zuzuordnen lassen (Abbildung I-100 c)).

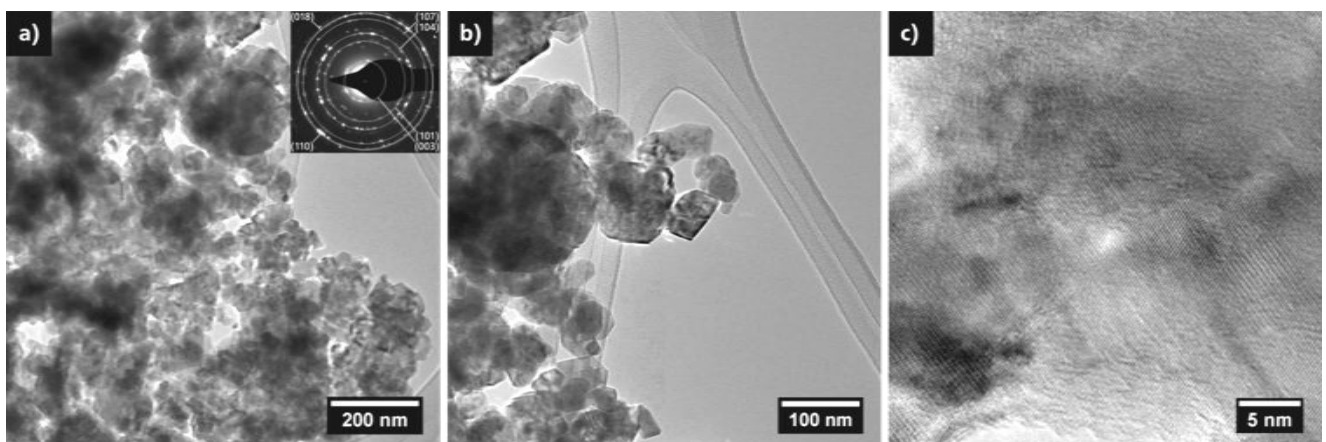


Abbildung I-100: TEM-Aufnahmen von LCO-550-10, das aus dem Sol-Gel-Vorläufer bei einer Kalzinierungstemperatur von 550 °C für 10 Minuten entstand.

Die Untersuchung der Nanopartikel, die aus der Kalzinierung des Vorläufers bei 700 °C für 10 min resultierten (LCO-700-10), zeigen gegenüber LCO-550-10 ein ähnliches Bild (Abbildung I-101). Dementsprechend kann zum einen die Größe der erhaltenen Partikel mittels TEM auf 35-50 nm bestimmt werden, sodass die TEM- mit den REM-Ergebnissen, die eine Partikelgröße von 40-75 nm ergaben, vergleichbar sind (Abbildung I-101 a), b)). Zum anderen ist die Korrelation zwischen höherer Kalzinierungstemperatur und steigender Partikelgröße zu belegen, da für LCO-700-10 ein Wachstum der Partikel gegenüber den 15-30 nm großen Partikeln von LCO-550-10 festzustellen ist. Des Weiteren sind, wie bei einer höheren Kalzinierungstemperatur zu erwarten, auch im Falle von LCO-700-10 kristalline  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel entstanden, was durch das SAED (JCPDS-Nr. 50-0653) bestätigt werden kann (Abbildung I-101 a), c)).

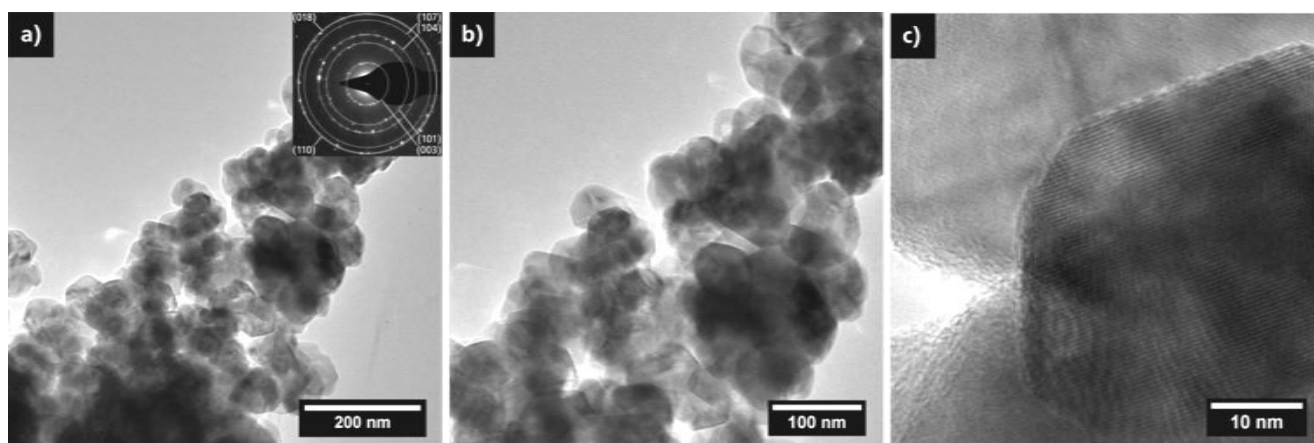


Abbildung I-101: TEM-Aufnahmen von LCO-700-10. Die Nanopartikel mit einer Größe von 35-50 nm gingen aus der Kalzinierung des Vorläufers bei 700 °C für 10 Minuten hervor.

Für LCO-850-10 ist, im Vergleich zu LCO-550-10 und LCO-700-10, eine signifikante Vergrößerung der Partikel auf 70-90 nm mittels TEM erkennbar, sodass die Vergleichbarkeit mit den ermittelten Partikelgrößen von 75-130 nm der REM-Aufnahmen gegeben ist (Abbildung I-102 a), b)). Entsprechend der verwendeten Kalzinierungstemperatur von 850 °C handelt es sich abermals um Partikel hoher Kristallinität, deren SAED  $\text{LiCoO}_2$  mit der JCPDS-Nr. 50-0653 zugeordnet werden kann (Abbildung I-102 a), c)).

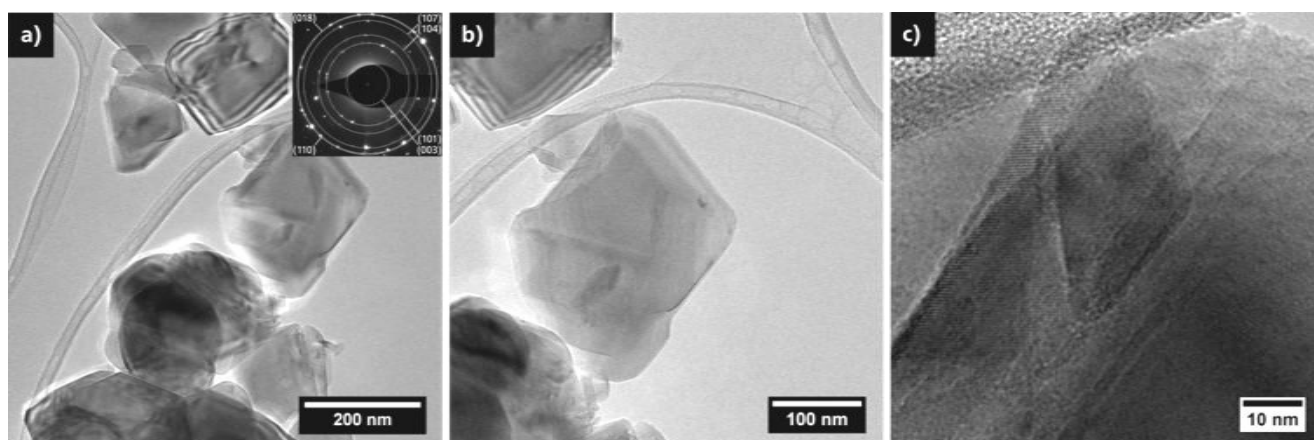


Abbildung I-102: TEM-Aufnahmen der  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel, die bei der Kalzinierung des Sol-Gel-Vorläufers bei einer Temperatur von 850 °C für 10 Minuten resultierten (LCO-850-10).



Wird die Kalzinierungszeit bei identischer Temperatur von zehn Minuten auf 300 Minuten erhöht (LCO-850-300), konnte *via* REM eine deutliche Steigerung der Partikelgröße von 75-130 nm auf 200-600 nm registriert werden. Diese Vergrößerung der Partikel ist auch mittels TEM zu beobachten, so dass sich Partikelgrößen von 300 nm bis 600 nm auf Basis der TEM-Aufnahmen ergeben (Abbildung I-103 a)). Zudem zeigt sich anhand des SAEDs, dass bei den verwendeten Kalzinierungsbedingungen einkristalline  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel entstehen (Abbildung I-103 b)).

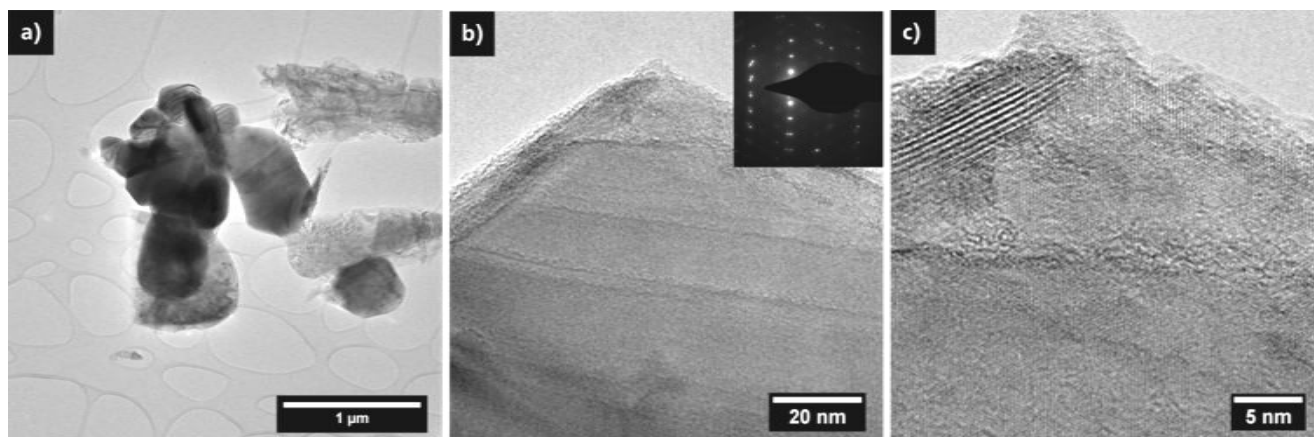


Abbildung I-103: TEM-Aufnahmen von LCO-850-300. Die  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel entstanden bei einer Kalzinierungstemperatur von 850 °C für 300 Minuten.

Die Untersuchung der Nanopartikel mittels XRD belegt, dass die erhaltenen Nanopartikel zweifelsfrei  $\text{LiCoO}_2$  zuzuordnen sind und die Darstellung kristalliner  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel unabhängig von der verwendeten Kalzinierungstemperatur zu realisieren ist (Abbildung I-104). Dies geht zum einen aus dem Vergleich der Pulverdiffraktogramme der dargestellten Nanopartikel mit der Referenz aus der Datenbank (JCPDS-Kartennummer 50-0653) hervor. Zum anderen zeigt das Pulverdiffraktogramm der kommerziell erhältlichen  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel der Firma Alfa Aesar keine signifikanten Abweichungen gegenüber den Pulverdiffraktogrammen, die aus den dargestellten Nanopartikeln resultierten.

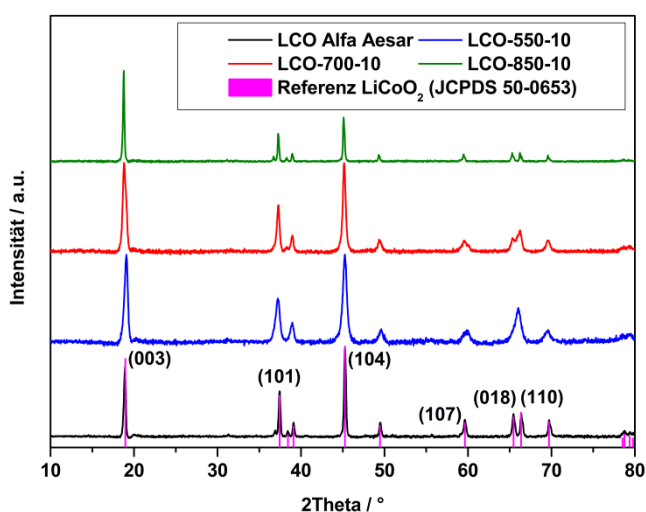


Abbildung I-104: Röntgenpulverdiffraktogramme der  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel, die unter verschiedenen Kalzinierungsbedingungen entstanden sind. Als Vergleich und zur Zuordnung der Nanopartikel wurden zum einen die kommerziellen  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel der Firma Alfa Aesar als auch die  $\text{LiCoO}_2$ -Referenz mit der JCPDS-Kartennummer 50-0653 verwendet.

Einzig der (101)-Reflex bei  $2\theta=37^\circ$ , der beim kommerziellen  $\text{LiCoO}_2$  und LCO-850-10 sichtbar ist, weicht minimal von der Signalposition der Datenbank ab und könnte auf einen geringen Anteil an Cobaltoxid  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hinweisen. Beim Vergleich der Pulverdiffraktogramme untereinander ist mit steigender Temperatur einerseits die zunehmende Schärfe und Auflösung der Reflexe zu erkennen. Andererseits kann, insbesondere am (104)-Reflex bei  $2\theta=45^\circ$ , eine Änderung der Reflexbreite beobachtet werden, sodass für LCO-550-10 deutlich breitere Reflexe als für LCO-700-10 sowie LCO-850-10 ersichtlich sind. Diese Änderung der Reflexbreite basiert auf der Zunahme der Partikelgröße mit steigender Temperatur und kann zur Bestimmung der Partikelgröße dienen.<sup>[223]</sup>

Mit Hilfe der Debye-Scherrer-Formel ist es möglich Kristallitgrößen von bis zu 200 nm anhand der Breite von Reflexen eines Pulverdiffraktogramms zu berechnen:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad (35)$$

wobei  $D$  der Kristallitgröße,  $\beta$  der Halbwertsbreite des zur Berechnung verwendeten Reflexes im Bogenmaß,  $\theta_\beta$  dem Beugungswinkel und  $\lambda$  der Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht. Der Formfaktor  $K$  stellt eine Konstante dar, welche abhängig von der vorliegenden Kristallitform unterschiedliche Werte annehmen kann.<sup>[290,291]</sup> Des Weiteren muss für eine exakte Bestimmung der Kristallitgröße mittels Debye-Scherrer-Formel vorausgesetzt sein, dass instrumentelle Faktoren nicht zur Reflexverbreiterung beitragen.<sup>[292,293]</sup> Zur Berechnung der Kristallitgrößen von LCO-550-10, LCO-700-10 und LCO-850-10 wurde für den Formfaktor  $K$  zur Näherung sphärischer Kristallite ein Wert von 0,9 und der Reflex bei  $2\theta=45^\circ$  verwendet.<sup>[290,291]</sup>

Auf Basis der angegebenen Parameter resultieren aus der Berechnung nach Debye-Scherrer für die Kristallite von LCO-550-10, LCO-700-10 und LCO-850-10 Größen von 15, 22 und 35 nm (Tabelle I-15). Folglich ergibt die Kalkulation der Kristallitgrößen nach Debye-Scherrer ein Wachstum der Kristallite mit steigender Kalzinierungstemperatur und bestätigt die REM- sowie TEM-Ergebnisse. Jedoch werden nach Debye-Scherrer deutlich kleinere Kristallitgrößen für LCO-700-10 sowie LCO-850-10 gegenüber den ermittelten Größen der REM- bzw. TEM-Untersuchung erhalten (Tabelle I-15). Diese Diskrepanz zwischen der Auswertung mit mikroskopischen Methoden und nach Debye-Scherrer kann einerseits darauf zurückzuführen sein, dass die raster- bzw. transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung nur einen Ausschnitt der entsprechenden Probe darstellt. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass die Partikelgröße über die Gesamtheit des betrachteten Materials kleiner bzw. größer ist. Andererseits können Parameter wie der Formfaktor  $K$ , die Agglomeration der Nanopartikel, die Partikelbildung aus mehreren Kristalliten, Variationen der Kristallitgrößen, Defekte im Kristallgitter oder instrumentelle Faktoren eine exakte Kalkulation nach Debye-Scherrer beeinflussen.<sup>[224,294]</sup>

Tabelle I-15: Zusammenfassung der mittels REM, TEM und nach Debye-Scherrer ermittelten Partikelgrößen.

Nanopartikel	Partikelgröße <sub>REM</sub> / nm	Partikelgröße <sub>TEM</sub> / nm	Kristallitgröße <sub>Debye-Scherrer</sub> / nm
LCO-550-10	30-50	15-30	15
LCO-700-10	40-75	35-50	22
LCO-850-10	75-130	70-90	35



Neben der Änderung der Reflexbreite ist die Aufspaltung von Reflexen in den Pulverdiffraktogrammen mit steigender Temperatur, insbesondere anhand der Reflexe bei  $2\theta=39^\circ$  und  $2\theta=66^\circ$ , zu erkennen (Abbildung I-104). Diese Aufspaltung kann sowohl auf verschiedene Partikelgrößen<sup>[295]</sup> als auch strukturelle Änderungen des  $\text{LiCoO}_2$  zurückzuführen sein, da  $\text{LiCoO}_2$  in zwei verschiedenen Phasen, der Niedrigtemperaturphase (LT- $\text{LiCoO}_2$ ) im Spinell-Typ und der Hochtemperaturphase (HT- $\text{LiCoO}_2$ ) mit  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ -Schichtstruktur, vorliegen kann.<sup>[57,296–298]</sup> Dementsprechend kann bei Erhöhung der Temperatur von 550 über 700 bis zu 850 °C möglicherweise die Phasenumwandlung von LT- $\text{LiCoO}_2$  über eine Mischung aus LT- $\text{LiCoO}_2$  und HT- $\text{LiCoO}_2$  zum reinen HT- $\text{LiCoO}_2$  mittels XRD beobachtet werden.<sup>[57,296–298]</sup>

Der Einfluss einer höheren Kalzinierungszeit auf die Partikelgröße zeigt sich anhand der Pulverdiffraktogramme der  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel, die sich aus Kalzinierung bei Temperaturen von 700 °C sowie 850 °C für eine 10 Minuten, Stunde und fünf Stunden ergaben (Abbildung I-105).

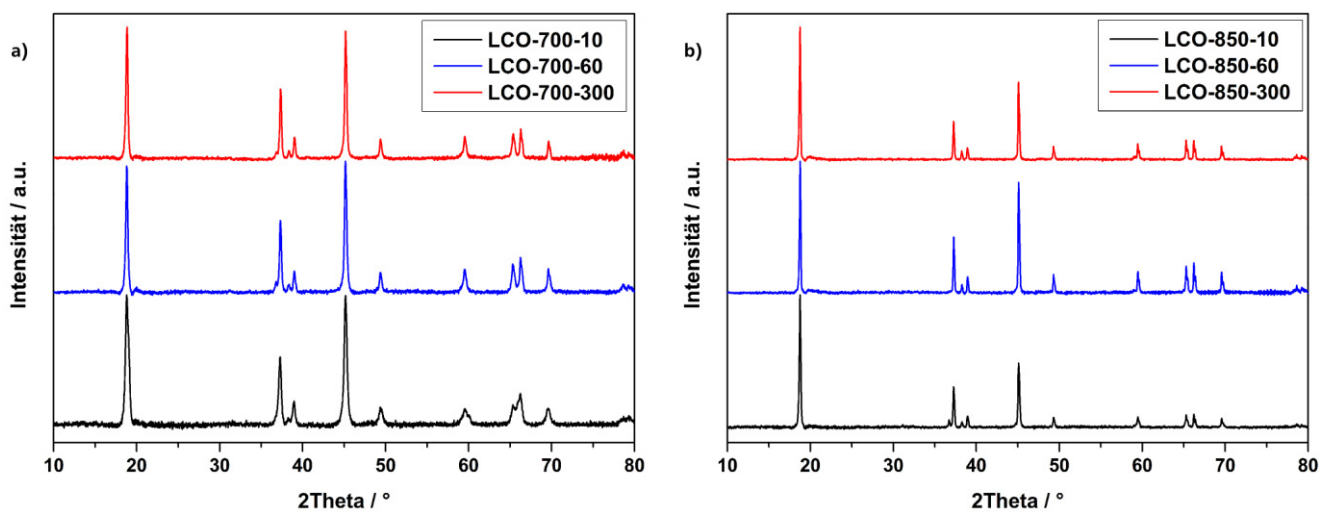


Abbildung I-105: Röntgenpulverdiffraktogramme der  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel, die bei 700 °C (a)) und 850 °C (b)) bei verschiedenen Kalzinierungszeiten aus dem Sol-Gel-Vorläufer resultierten.

Für die Pulverdiffraktogramme von LCO-700-10, LCO-700-60 und LCO-700-300 in Abbildung I-105 a) ist kein signifikanter Unterschied bzgl. der Lage, Breite sowie Intensität des Reflexes bei  $2\theta=45^\circ$ , der zur Bestimmung der Partikelgröße verwendet wurde, festzustellen. Folglich ist davon auszugehen, dass der Einfluss der Kalzinierungszeit bei einer Temperatur von 700 °C auf die Partikelgröße des  $\text{LiCoO}_2$  vernachlässigbar ist.<sup>[299]</sup> Somit ist bei der gewählten Sol-Gel-Route zur Darstellung von  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikeln bis zu einer Temperatur von 700 °C primär die Kalzinierungstemperatur zur Beeinflussung der Partikelgröße von Relevanz. Jedoch scheint eine erhöhte Kalzinierungsdauer die Bildung der Hochtemperaturphase des  $\text{LiCoO}_2$  zu begünstigen, was durch die Aufspaltung des breiten Reflexes bei  $2\theta=66^\circ$  beim Vergleich der Pulverdiffraktogramme von LCO-700-10 und LCO-700-300 erkennbar ist.<sup>[57,287,300]</sup> Als Konsequenz sollte mit einer Verbesserung der Leistung im Einsatz als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien zu rechnen sein, da ein erhöhter Anteil von HT- $\text{LiCoO}_2$  zu einem geringeren Kapazitätsverlust mit steigender Zyklenzahl führt.<sup>[57,287,300]</sup> Zudem ist davon auszugehen, dass sich die erhöhte Kalzinierungsdauer positiv auf die Kristallinität des  $\text{LiCoO}_2$  auswirkt, wodurch die Leistung des Kathodenmaterials weiter angehoben werden kann.<sup>[299,301]</sup> Wird die Kalzinierungstemperatur des  $\text{LiCoO}_2$ -Vorläufers auf 850 °C erhöht und die Kalzinierungszeit bei dieser Temperatur variiert, sind keine Änderungen der Partikelgröße anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme festzustellen.

(Abbildung I-105 b)). Auf Basis der REM- und TEM-Aufnahmen lässt sich jedoch eine signifikante Zunahme der Partikelgröße bei Erhöhung der Kalzinierungszeit von zehn auf 300 Minuten registrieren. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, dass die Partikel bei einer Temperatur von 850 °C eine Größe aufweisen, die die vollständige Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen im XRD zulässt. Hierdurch tritt die Reflexverbreiterung, beruhend auf der geringen Anzahl an Gitterpunkten in Nanomaterialien, im Pulverdiffraktogramm nicht mehr auf.<sup>[223]</sup> Folglich ist kein deutlicher Effekt der Kalzinierungsdauer auf die Größe der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachzuweisen.

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht sowohl die spezifische Charakterisierung der HT- und LT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> als auch den Nachweis eventueller Nebenprodukte, wie Cobalt(II,III)-oxid Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Abbildung I-106).<sup>[301–304]</sup> So befinden sich die Banden der O-Co-O-Deformationsschwingung und Co-O-Valenzschwingung, die hauptsächlich durch Sauerstoff-Schwingungen entstehen, im Falle des HT-LiCoO<sub>2</sub> bei Wellenzahlen von etwa 487 bzw. 597 cm<sup>-1</sup>.<sup>[301–304]</sup> Im Gegensatz zu HT-LiCoO<sub>2</sub> sind für LT-LiCoO<sub>2</sub> vier Banden bei ca. 450, 485, 590 und 605 cm<sup>-1</sup> zu erwarten.<sup>[301,302,304]</sup> Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, das als Nebenprodukt bei der Darstellung von LiCoO<sub>2</sub> entstehen kann, ist anhand von Banden bei Wellenzahlen von 197, 484, 525, 621 sowie 694 cm<sup>-1</sup> zu erkennen.<sup>[57,301,303,304]</sup>

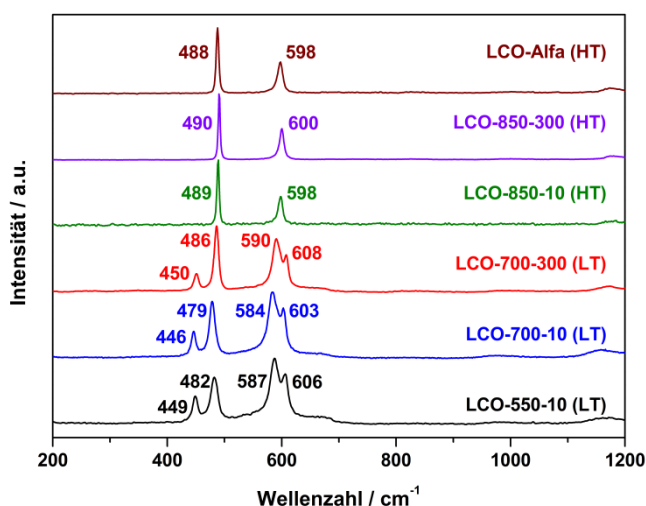


Abbildung I-106: Raman-Spektren der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die unter verschiedenen Synthesebedingungen aus dem Sol-Gel-Vorläufer entstanden sind. Es zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Raman-Spektren der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die bei 550, 700 bzw. 850 °C kalziniert wurden.

Werden die erhaltenen Raman-Spektren von LCO-Alfa, LCO-850-300, LCO-850-10, LCO-700-300, LCO-700-10 und LCO-550-10 mit den aus der Literatur beschriebenen Bandenpositionen verglichen, wird beim Kalzinieren des LiCoO<sub>2</sub>-Vorläufers ab einer Temperatur von 850 °C für 10 Minuten die HT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> erhalten. Hingegen führt die Kalzinierung bis zu einer Temperatur von 700 °C für 300 Minuten zur Darstellung der LT-Phase. Somit bestätigt die Analyse der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel mittels Raman-Spektroskopie die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie und den Effekt der Kalzinierungsbedingungen auf die Phase des LiCoO<sub>2</sub>.

Mit Hilfe der XPS-Analyse von LCO-850-300 kann die Darstellung von phasenreinem LiCoO<sub>2</sub> nachgewiesen werden (Abbildung I-107). Anhand des Übersichtsspektrums lassen sich die Signale für Cobalt, Sauerstoff, Lithium sowie Kohlenstoff erkennen, wobei das Kohlenstoff C1s-Signal durch die Probenpräparation zu erklären ist (Abbildung I-107 a)).

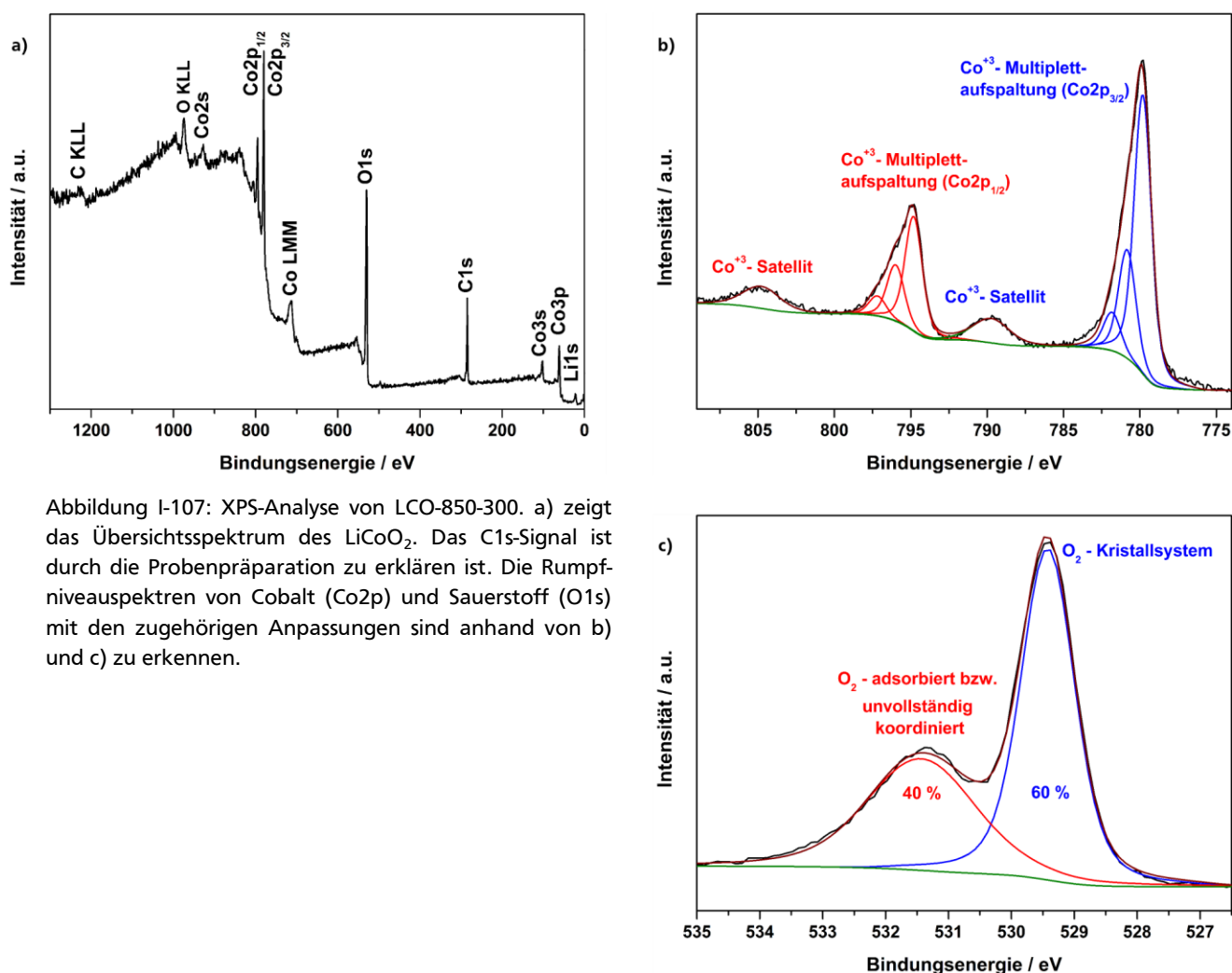


Abbildung I-107: XPS-Analyse von LCO-850-300. a) zeigt das Übersichtsspektrum des  $\text{LiCoO}_2$ . Das  $\text{C1s}$ -Signal ist durch die Probenpräparation zu erklären. Die Rumpfniveauspektren von Cobalt ( $\text{Co2p}$ ) und Sauerstoff ( $\text{O1s}$ ) mit den zugehörigen Anpassungen sind anhand von b) und c) zu erkennen.

Das  $\text{Co2p}$ -Rumpfniveauspektrum zeigt die auf der Spin-Bahn-Kopplung basierende Aufspaltung in  $\text{Co2p}_{3/2}$ - und  $\text{Co2p}_{1/2}$ -Signale mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2:1 und dem zugehörigen *shake-up*-Satelliten, der durch Ligand-Metall-Ladungstransfers verursacht wird (Abbildung I-107 b)).<sup>[305–307]</sup> Die Anpassung des  $\text{Co2p}$ -Rumpfniveauspektrums mit Hilfe von Voigt-Profilen, die im Folgenden am  $\text{Co2p}_{3/2}$ -Spektrum beschrieben wird, resultiert in drei Komponenten mit den Maxima bei Bindungsenergien von 779,9, 780,9 und 781,9 eV. Diese Anpassung des  $\text{Co2p}_{3/2}$ -Rumpfniveauspektrums mit drei Komponenten ist nach Biesinger *et al.* durch die typische Multiplettaufspaltung der Cobalt 2p-Spektren zu erklären.<sup>[308]</sup> Dementsprechend kann auf Basis der Bindungsenergien der drei Komponenten des  $\text{Co2p}_{3/2}$ -Rumpfniveaus, dem *shake-up*-Satelliten bei 789,8 eV und dem Vergleich mit Literaturdaten ausschließlich von Cobalt in der Oxidationsstufe +3 ausgegangen werden.<sup>[305–307]</sup> Die Anpassung des  $\text{O1s}$ -Rumpfniveauspektrums ergibt zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 529,5 und 531,5 eV, die Sauerstoffatomen im Kristallsystem sowie oberflächlich adsorbierten bzw. nicht vollständig koordinierten Sauerstoffatomen zugeordnet werden können (Abbildung I-107 c)).<sup>[305–307]</sup> Zudem weisen sowohl die Signalposition der Komponenten des  $\text{O1s}$ -Rumpfniveauspektrums als auch deren Intensitätsverhältnis von 60:40 auf stöchiometrisches  $\text{LiCoO}_2$  hin, was wiederum durch das  $\text{Li1s}$ -Rumpfniveauspektrum mit einem Maximum bei 54,2 eV bestätigt wird (Abbildung I-107 a)).<sup>[305–307]</sup> In Anlehnung an die Literatur<sup>[55]</sup> war es möglich phasenreine  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel darzustellen. Die Partikelgröße des  $\text{LiCoO}_2$  konnte mit Hilfe der Kalzinierungsbedingungen eingestellt werden, wobei unabhängig von Kalzinierungstemperatur und -zeit kristallines  $\text{LiCoO}_2$  entstand. Die Zunahme der Par-

---

tikelgröße, die längere Li-Ionen-Diffusionswege und damit einen negativen Einfluss auf die Leistung der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel in Li-Ionen-Batterien nach sich ziehen sollte, konnte mit steigender Kalzinierungstemperatur und -zeit beobachtet werden.<sup>[1,43,177,295,309]</sup> Demgegenüber war festzustellen, dass sich mit steigender Kalzinierungstemperatur und -zeit die Kristallinität der Nanopartikel erhöht. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Hochtemperaturphase des LiCoO<sub>2</sub>, die für Anwendung in Li-Ionen-Batterie gegenüber der LT-Phase bevorzugt ist, erst ab einer Temperatur von 850 °C resultiert.<sup>[1,57,287,300,301]</sup> Somit hätten sowohl niedrige als auch hohe Kalzinierungstemperaturen positive Effekte auf das Leistungsverhalten der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel im Einsatz als Kathodenmaterial in Li-Ionen-Batterien.

### I-2.5.2 Elektrochemische Charakterisierung der dargestellten LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel

Die elektrochemische Charakterisierung der dargestellten LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel erfolgte sowohl zur Untersuchung ihrer Zusammensetzung aus HT- und LT-Phase als auch zur Analyse ihrer Leistung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Hierzu wurden die LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel in einem Massenverhältnis von 8:1:1 mit dem elektrisch leitfähigen Additiv Super P™ Li sowie PVDF in NMP vermischt und auf Aluminiumfolie als Stromableiter aufgetragen. Die resultierenden Elektroden wurden mit Lithium als Referenz- sowie Gegenelektrode und 1M LiPF<sub>6</sub> in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (1:1; v/v) als Elektrolyt in einer Li-Ionen-Zelle des Swagelok®-Typen präpariert. Zur besseren Vergleichbarkeit sowie Einschätzung der Ergebnisse wurde das kommerzielle LiCoO<sub>2</sub> der Firma Alfa Aesar (LCO-Alfa) als Referenz bzw. interner Standard verwendet.

Die Auswertung und der Vergleich der Cyclovoltammogramme der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel finden am Beispiel des Cyclovoltammogramms von LCO-850-300 statt, das die charakteristischen Redoxsignale von LiCoO<sub>2</sub> zeigt (Abbildung I-108 a)).<sup>[57–59,300]</sup> Dementsprechend sind im kathodischen Ast drei Signale bei Spannungen von 4,15, 4,04 und 3,86 V zu erkennen, wohingegen während der Oxidation im ersten Zyklus des anodischen Asts nur zwei Signale bei 4,03 sowie 4,19 V zu beobachten sind. Diese Oxidationssignale spalten sich mit voranschreitender Zyklisierung auf, was mit der Zersetzung des Elektrolyten und Bildung der SEI zu erklären sein kann.<sup>[310]</sup> In späteren Zyklen resultieren drei Signale für die Oxidation des LiCoO<sub>2</sub>, die sich bei Spannungen von 4,01, 4,08 und 4,19 V befinden. Folglich kann jedem Oxidationsprozess ein Reduktionsprozess zugeordnet werden, sodass sich Redoxpaare bei 3,86/4,01 V, 4,04/4,08 V und 4,15/4,19 V ergeben. Hierbei ist der Redoxprozess bei einer Spannung von 3,86 und 4,01 V der Interkalation bzw. Deinterkalation von Li-Ionen in das bzw. aus dem Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>-Gitter sowie dem Übergang zweier verschiedener hexagonaler Phasen zuzuordnen.<sup>[58,59]</sup> Aufgrund der Spannungsdifferenz der Signalmaxima dieses Redoxpaars von 140 mV ist davon auszugehen, dass es sich bei der (De-)Interkalation von Li-Ionen in bzw. aus dem Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>-Gitter um einen reversiblen Prozess handelt.<sup>[57–59,300]</sup> Die übrigen Redoxprozesse können auf weitere Phasenübergänge des LiCoO<sub>2</sub> zurückgeführt werden und beruhen auf der Umordnung der Li-Ionen im Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>-Gitter bei voranschreitender (De-)Interkalation der Li-Ionen (Tabelle I-16).<sup>[58,300]</sup> Somit ist LCO-850-300 auf Basis der Signalpositionen der Redoxprozesse der Hochtemperaturphase des LiCoO<sub>2</sub> (HT-LiCoO<sub>2</sub>) zuzuordnen.<sup>[57,287,300]</sup> Diese Zuordnung kann durch den Vergleich mit dem Referenzmaterial und HT-LiCoO<sub>2</sub> LCO-Alfa, dessen Cyclovoltammogramm einen nahezu identisch Verlauf zeigt, nochmals verdeutlicht werden (Abbildung I-108 b)).

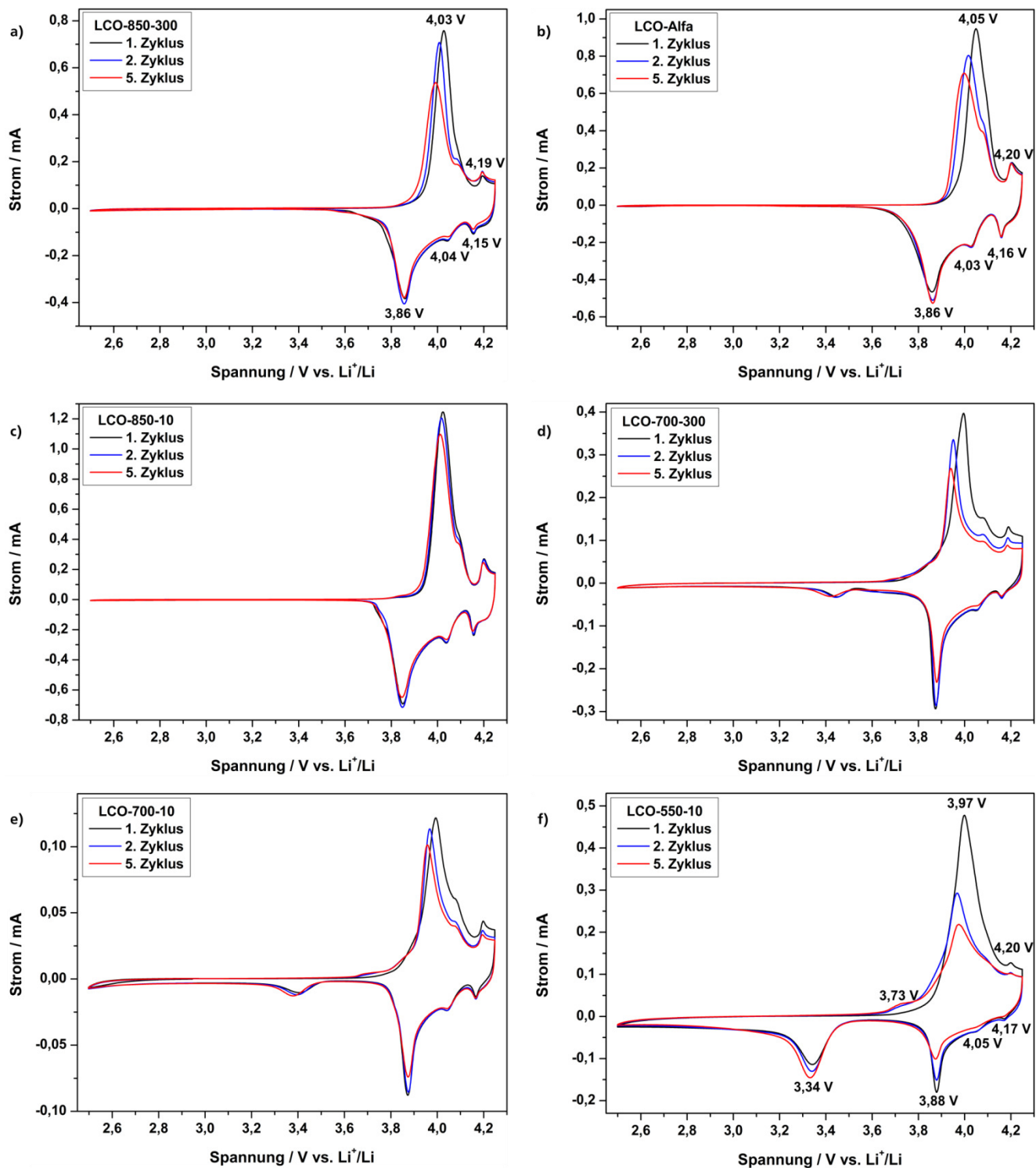


Abbildung I-108: Cyclovoltammogramme der dargestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel im Spannungsbereich von 2,5-4,25 V bei einer Vor-schubgeschwindigkeit von  $200 \mu\text{V/s}$  (a-f)). Die Cyclovoltammogramme veranschaulichen den Einfluss der Kalzinierungstemperatur und -zeit auf die Phase und damit die Redoxprozesse des  $\text{LiCoO}_2$ .



Werden die Cyclovoltammogramme der übrigen LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit dem von LCO-850-300 verglichen, können bei allen Nanopartikeln die Redoxpaare für die reversiblen Prozesse der Li-(De-)Interkalation mit einer Spannungsdifferenz von ca. 100 mV erkannt und folglich die HT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> nachgewiesen werden (Abbildung I-108 b)-f), Tabelle I-16).<sup>[57,287]</sup> Für die LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die unterhalb einer Temperatur von 850 °C dargestellt wurden, ist zusätzlich ein Redoxpaar bei 3,4/3,8 V mit einer Spannungsdifferenz von 400 mV zu beobachten. Dieses Redoxpaar deutet auf einen quasi-reversiblen Prozess mit niedriger Reversibilität hin, der der Niedrigtemperaturphase des LiCoO<sub>2</sub> zugeordnet werden kann und insbesondere bei LCO-550-10 ersichtlich ist.<sup>[57]</sup> Aufgrund der hohen Signalintensität dieses Redoxpaars im Falle von LCO-550-10 ist gegenüber LCO-700-10 sowie LCO-700-300 von einem hohen Anteil an LT-LiCoO<sub>2</sub> auszugehen. Korrelierend hierzu sind bei LCO-550-10 wenig definierte Redoxsignale im Spannungsbereich von etwa 3,8-4,2 V zu erkennen, sodass ein geringer Anteil von HT-LiCoO<sub>2</sub> anzunehmen ist (Abbildung I-108 f)).

Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge zwischen Phase des LiCoO<sub>2</sub> und Position bzw. Intensität der zugehörigen Redoxsignale lässt sich die Umwandlung von LT- in HT-LiCoO<sub>2</sub> mit steigender Kalzinierungszeit und -temperatur anhand der Cyclovoltammogramme der LiCoO<sub>2</sub>-Partikel nachvollziehen (Abbildung I-108, Tabelle I-16). Dementsprechend weisen die Cyclovoltammogramme der LiCoO<sub>2</sub>-Partikel, die unterhalb von 850 °C dargestellt wurden, auf die Koexistenz der HT- und LT-Phase des LiCoO<sub>2</sub> hin. Demgegenüber sollten die LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel, die durch die Kalzinierung bei 850 °C entstanden sind, ausschließlich in der HT-Phase vorliegen und somit eine bessere Leistung als Kathodenmaterial in Li-Ionen-Zellen zeigen.<sup>[1,20,57,287,299–301]</sup>

Tabelle I-16: Übersicht und Zuordnung der Redoxprozesse der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel bei ihrer Zyklisierung im Spannungsbereich von 2,5-4,25 V.<sup>[57–59,300]</sup>

Material	Spannung <sub>Redoxprozesse(Red/Ox)</sub> / V	Zuordnung <sub>Redoxprozesse</sub>	Phase
LCO-850-300	3,86/4,01; 4,04/4,08; 4,15/4,19	Li-(De-)Interkalation Phasenübergänge <sub>Umordnung Li-Ionen</sub>	HT-LCO
LCO-Alfa	3,86/4,05; 4,03/4,08; 4,16/4,20	Li-(De-)Interkalation Phasenübergänge <sub>Umordnung Li-Ionen</sub>	HT-LCO
LCO-850-10	3,84/4,02; 4,04/4,09; 4,16/4,20	Li-(De-)Interkalation Phasenübergänge <sub>Umordnung Li-Ionen</sub>	HT-LCO
LCO-700-300	3,45/3,82; 3,87/3,95; 4,06/4,08; 4,16/4,19	Li-(De-)Interkalation <sub>Spinell</sub> Li-(De-)Interkalation <sub>Schichtstruktur</sub> Phasenübergänge <sub>Umordnung Li-Ionen</sub>	HT-LCO + LT-LCO
LCO-700-10	3,4/3,85; 3,87/3,97; 4,05/4,07; 4,17/4,20	Li-(De-)Interkalation <sub>Spinell</sub> Li-(De-)Interkalation <sub>Schichtstruktur</sub> Phasenübergänge <sub>Umordnung Li-Ionen</sub>	HT-LCO + LT-LCO
LCO-550-10	3,34/3,73; 3,88/3,97; 4,05/4,08; 4,17/4,20	Li-(De-)Interkalation <sub>Spinell</sub> Li-(De-)Interkalation <sub>Schichtstruktur</sub> Phasenübergänge <sub>Umordnung Li-Ionen</sub>	Kaum HT-LCO + LT-LCO

Anhand der GCPL-Untersuchung sind die Einflüsse von Partikelgröße, Kristallinität und  $\text{LiCoO}_2$ -Phase auf die Kapazität der  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel zu erkennen (Abbildung I-109 a)). Beispielsweise wird für LCO-Alfa die niedrigste Anfangskapazität von 58 mAh/g erhalten, die mit steigender Zyklenzahl relativ konstant mit einem Kapazitätsverlust von 0,7 % pro Zyklus verläuft und nach 20 Zyklen einen Wert von 50 mAh/g aufweist. Dieses Zyklierungsverhalten, insbesondere die niedrige Entladekapazität gegenüber den dargestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Partikeln, ist durch die Partikelgröße des LCO-Alfa im Bereich von Mikrometern zu erklären. Aufgrund dieser Partikelgröße ist von einer geringeren Oberfläche, einer kleineren Kontaktfläche zum Elektrolyten sowie längeren Diffusionswegen für Li-Ionen im Vergleich zu nanoskaligen Partikeln auszugehen, sodass die Kapazität negativ beeinflusst wird.<sup>[177,295,311]</sup> Demgegenüber steht der positive Aspekt, dass LCO-Alfa in der Hochtemperaturphase von  $\text{LiCoO}_2$  kristallisiert, wodurch die Li-(De-)Interkalation erleichtert und der Kapazitätsverlust bei der Zyklierung reduziert wird (vgl. CV-Untersuchung, S. 118).<sup>[57,287,300]</sup>

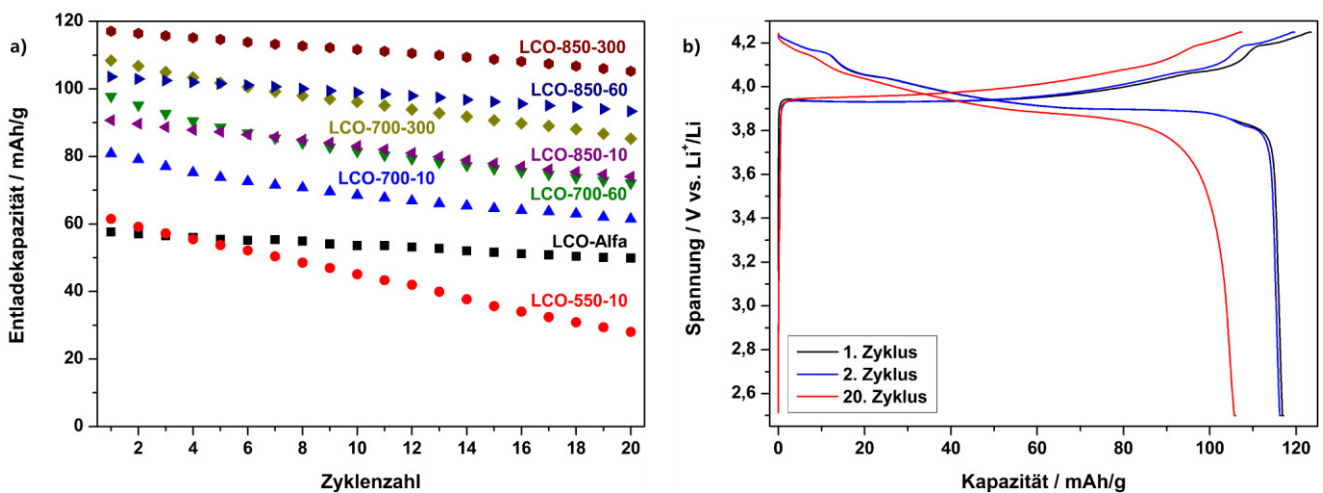


Abbildung I-109: Zyklierungsverhalten der dargestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel bei einer konstanten Stromdichte von 50 mA/g im Spannungsbereich von 2,5-4,25 V (a)). b) zeigt die Lade-Entladekurve von LCO-850-300 bei einer Stromdichte von 50 mA/g.

Im Gegensatz zu LCO-Alfa besitzt LCO-550-10 zwar die kleinste Partikelgröße der untersuchten  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel (15-30 nm), was generell die Möglichkeit auf hohe Kapazitäten steigern sollte, liegt jedoch mit großem Anteil in der elektrochemisch inaktiveren Niedrigtemperaturphase des  $\text{LiCoO}_2$  vor (Tabelle I-17). Infolgedessen wird für LCO-550-10 eine Anfangskapazität von 61 mAh/g ermittelt, die über den Verlauf von 20 Zyklen um 54 % auf eine Entladekapazität von 28 mAh/g sinkt. Somit ist LCO-550-10 trotz höherer Anfangskapazität und kleinerer Partikelgröße schlechter einzustufen als LCO-Alfa. Dementsprechend verdeutlicht der Vergleich von LCO-Alfa und LCO-550-10 neben dem Einfluss der Partikelgröße auch die Relevanz der Phase des  $\text{LiCoO}_2$ , da der negative Effekt zu großer Partikel durch die Kristallisation in der HT-Phase des  $\text{LiCoO}_2$  kompensiert werden kann. Dieser positive Einfluss des HT- $\text{LiCoO}_2$  auf die Leistung einer Li-Ionen-Zelle zeigt sich auch durch den Vergleich der Reihen von LCO-700 und LCO-850, deren Kapazitäten mit höherer Kalzinierungstemperatur und trotz der Entstehung größerer Partikel steigen (Tabelle I-17).<sup>[57,311,312]</sup> Zudem geht mit erhöhter Kalzinierungsdauer sowohl die Steigerung der Kapazität als auch die Verringerung des Kapazitätsverlusts mit voranschreitender Zyklenzahl einher (Tabelle I-17).

Tabelle I-17: Übersicht der Anfangs- und Endkapazitäten sowie der Kapazitätsverlust der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel innerhalb der ersten 20 Zyklen.

Material	Anfangskapazität / mAh/g	Endkapazität / mAh/g	Kapazitäts- verlust <sub>Gesamt</sub> / %	Kapazitäts- verlust <sub>Pro Zyklus</sub> / %
LCO-850-300	117	105	10	0,5
LCO-850-60	104	93	11	0,5
LCO-850-10	91	74	19	0,9
LCO-700-300	108	85	21	1,1
LCO-700-60	97	73	25	1,2
LCO-700-10	81	60	26	1,3
LCO-550-10	61	28	54	2,7
LCO-Alfa	58	50	14	0,7

Letztlich weist LCO-850-300 vergleichend zu den anderen LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikeln das beste Zyklisierungsverhalten auf. Trotz größerer Partikel von 200-600 nm, aber aufgrund seiner Hochtemperaturphase und Kristallinität erzielt LCO-850-300 die höchste Entladekapazität von 117 mAh/g mit dem geringsten Kapazitätsverlust von 0,5 % pro Zyklus. Dies wird nochmals durch die Lade-Entladekurve von LCO-850-300 bestätigt, die das charakteristische Plateau für HT-LiCoO<sub>2</sub> bei 3,9 V demonstriert, das sowohl aus den Prozessen der Li-(De-)Interkalation als auch Phasenumwandlungen resultiert und mit dem zugehörigen Cyclovoltammogramm übereinstimmt (Abbildung I-109 b)).<sup>[58,287,295,300]</sup>

Des Weiteren ist die Entladekapazität von LCO-850-300 mit der theoretischen Kapazität von LiCoO<sub>2</sub> vergleichbar (274 mAh/g), was aus den Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung der Tiefenentladung des LiCoO<sub>2</sub> hervorgeht. Die Tiefenentladung des LiCoO<sub>2</sub> würde zu strukturellen Instabilitäten durch Phasenübergänge, einer Änderung der Gitterparameter und damit einhergehenden Kapazitätsverlusten führen, sodass LiCoO<sub>2</sub> meist nur bis Li<sub>0,5</sub>CoO<sub>2</sub> bei einer Spannung von ca. 4,2 zyklisiert wird.<sup>[1,58,313–315]</sup>

Dies limitiert die theoretische Kapazität des LiCoO<sub>2</sub> von 274 mAh/g auf 140 mAh/g, wodurch die Höhe der Entladekapazität von LCO-850-300 (117 mAh/g) verdeutlicht wird.<sup>[1,58,313–315]</sup> Zudem befindet sich die Entladekapazität von LCO-850-300 auf einem Niveau mit Daten aus der Literatur, die Kapazitäten für LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel von 110<sup>[311]</sup>, 112<sup>[300]</sup>, 120<sup>[57]</sup>, 130<sup>[316]</sup> und 140 mAh/g<sup>[287]</sup> für ähnliche Lade- und Entladeraten beschreiben. Somit lassen sich die LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel, resultierend aus der Kalzinierung bei 850 °C für 300 Minuten (LCO-850-300), mit ihrer Anfangskapazität von 117 mAh/g in den üblichen Leistungsbereich von LiCoO<sub>2</sub>-Materialien einordnen.<sup>[295,311]</sup> Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit LCO-850-300 als Kathodenmaterial für den Einsatz in Li-Ionen-Vollzellen verwendet.

## I-2.6 Präparation und elektrochemische Charakterisierung einer $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellenanordnung

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur erstmaligen Präparation und Entwicklung einer Li-Ionen-Vollzelle mit  $\text{LiCoO}_2$  als Kathoden- und dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit als Anodenmaterial aufgeführt und diskutiert ( $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle, Abbildung I-110).

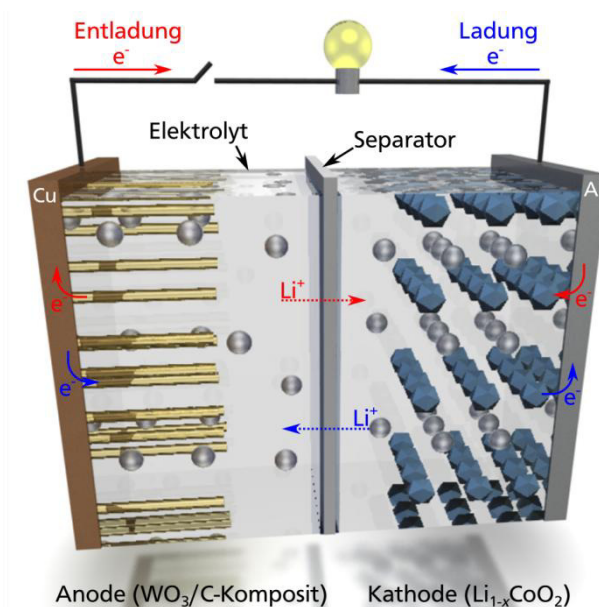


Abbildung I-110: Schematischer Aufbau der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial als Anode (gelbe Zylinder) und  $\text{LiCoO}_2$  als Kathode (blaue Polyeder). Li-Ionen sind durch die silbernen Kugeln dargestellt. Die roten Pfeile repräsentieren den Transport der Elektronen und Li-Ionen während der Entladung, wohingegen die blauen Pfeile deren Transportwegen bei der Ladung der Batteriezelle entsprechen.

Zur Konstruktion der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle wurde zunächst unter Verwendung der theoretischen Kapazitäten von  $\text{LiCoO}_2$  mit  $140 \text{ mAh/g}$ <sup>[1,20,314]</sup> sowie  $\text{WO}_3$  mit  $693 \text{ mAh/g}$ <sup>[18,117]</sup> das theoretisch ideale Massenverhältnis von Kathoden- zu Anodenmaterial kalkuliert. Anhand der theoretischen Kapazitäten von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{WO}_3$  ergibt sich ein theoretisch ideales Massenverhältnis für  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{WO}_3$  von 5:1, das als Basis zur Elektrodenpräparation der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle diente. Anschließend wurde der geeignete Spannungsbereich zum Betrieb bzw. zur galvanostatischen Zyklisierung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die cyclovoltammetrische Charakterisierung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle war erforderlich, da innerhalb gewisser Spannungsbereiche neben den gewünschten elektrochemischen Reaktionen der Aktivmaterialien auch unerwünschte Nebenreaktionen, unter anderem durch die Stromableiter, erfolgen können. Beispielsweise können sowohl die Reaktion des Stromableiters Aluminium mit Li-Ionen unter Bildung von Al-Li-Legierungen bei niedrigen Spannungen von ungefähr 0,3 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) als auch die Korrosion von Kupfer bei Spannungen von 3,5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) und größer stattfinden.<sup>[317–320]</sup> Als Konsequenz dieser Nebenreaktionen der Stromableiter kann es auf längere Sicht zu einer reduzierten Leistung bis hin zu Kurzschlüssen, die den sicheren Betrieb der Li-Ionen-Zelle gefährden, kommen.<sup>[317–320]</sup> Nach der Definition des Spannungsbereichs zum Betrieb der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle erfolgte zum einen die Untersuchung ihres Zyklisierungsverhaltens bei unterschiedlichen Massenverhältnissen von Kathode zu Anode, um das zuvor kalkulierte theoretisch ideale Massenverhältnis von 5:1 zu überprüfen. Zum anderen wurde basierend auf

dem experimentell bestimmten optimalen Massenverhältnis das Zyklierungsverhalten bei höherer Zyklenzahl und verschiedenen C-Raten untersucht.

### I-2.6.1 Cyclovoltametrische Charakterisierung der $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle

Zur Gewährleistung eines optimalen Betriebsstandards der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle sollte der Spannungsbereich für den Lade- und Entladevorgang, unter anderem aufgrund möglicher Nebenreaktionen der Stromableiter, des Elektrolyten sowie der Überladung oder Tiefenentladung der Aktivmaterialien, ermittelt werden.<sup>[2,20,317–323]</sup> Da es sich bei der untersuchten  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle um ein neuartiges System handelt, wird der Spannungsbereich für die Redoxprozesse der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle unter Verwendung der Cyclovoltammogramme der Halbzellen und der zugehörigen Redoxpaare theoretisch eingegrenzt.<sup>[1,20,39,324,325]</sup> Dazu werden die Spannungen der jeweiligen Redoxsignale der Halbzellen voneinander subtrahiert, wie es in der Literatur beispielsweise für Vollzellen aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \mid \mid \text{TiNb}_2\text{O}_7$ <sup>[324]</sup> sowie  $\text{LiFePO}_4 \mid \mid \text{TiO}_2/\text{Graphen}$ <sup>[325]</sup> erfolgt.<sup>[20]</sup> Somit sind für die Redoxsignale der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle Spannungen im Bereich von 2-4 V zu erwarten, da sich die Redoxpaare der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{Li}$ - bzw.  $\text{WO}_3/\text{C} \mid \mid \text{Li}$ -Halbzellen bei Spannungen von etwa 3,8/4 V bzw. 1,2/1,3 V und unterhalb von 0,5 V befinden. Ein vergleichbares Ergebnis für den Spannungsbereich zum Betrieb der Vollzelle wird erzielt, wenn die jeweiligen Entlade-Ladekurven der entsprechenden Halbzellen berücksichtigt werden (Abbildung I-111). So können, beruhend auf den Spannungsprofilen der Ladekurve des  $\text{LiCoO}_2$  sowie der Entladekurve des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, die Potentialdifferenzen, beispielsweise für die Ladung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle, erhalten werden. In Übereinstimmung mit der Berechnung auf Basis der Cyclovoltammogramme lässt sich durch die Lade- und Entladekurven der jeweiligen Aktivmaterialien ein Spannungsbereich von 2-4 V zum Betrieb der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle ermitteln.<sup>[1,20]</sup>

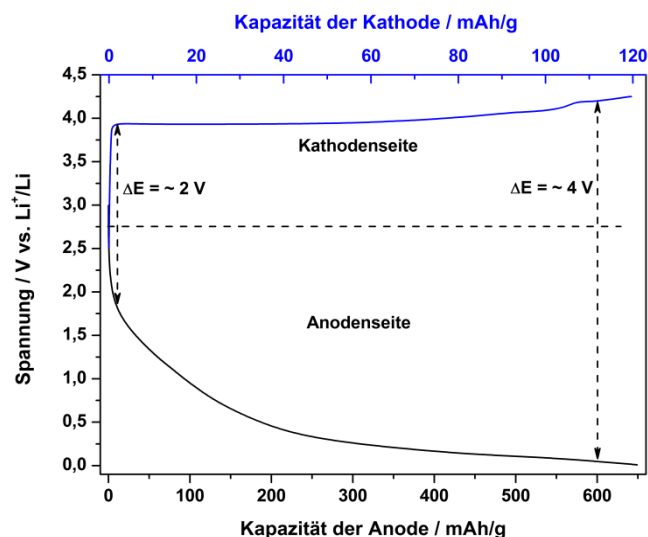


Abbildung I-111: Bestimmung des Spannungsbereichs zum Betrieb der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle basierend auf den Entlade-Ladekurven der Halbzellen von  $\text{LiCoO}_2$  und des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials. Hierzu wurde die Ladekurve des  $\text{LiCoO}_2$  sowie die Entladekurve des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials des jeweiligen 2. Zyklus verwendet. Aus der Differenz der Spannungsprofile zeigt sich, dass der Spannungsbereich für die Zyklierung der Vollzelle im Bereich von 2-4 V liegen kann.



Hinsichtlich des bestimmten theoretischen Spannungsbereichs zum Betrieb der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle wurden die präparierten  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen in den Spannungsbereichen von 2-3 V, 1,5-3 V, 1,5-3,5 V, 1-3,5 V sowie 1,5-4,25 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) mit Cyclovoltammetrie untersucht. Die Ausdehnung des Spannungsbereichs auf 1 V erfolgte, um unabhängig vom kalkulierten Spannungsbereich die Vollständigkeit der möglichen reversiblen Redoxprozesse infolge der eingesetzten Aktivmaterialien zu gewährleisten. Des Weiteren wurde analog zum Lade- und Entladeverfahren kommerzieller  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{C}$ -Li-Ionen-Batterien der Spannungsbereich von 2,5-4,25 V erprobt (Abbildung I-112).<sup>[287,326-328]</sup> Als Elektrolyt der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen wurde 1 M  $\text{LiPF}_6$  in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat im Volumenverhältnis 1:1 verwendet.

Das Cyclovoltammogramm einer  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle im Spannungsbereich von 2-3 V zeigt im ersten Zyklus zwei relevante Signale im anodischen Ast, die der Interkalation von Li-Ionen in das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial entsprechen sollten und bei 2,5 sowie 2,75 V liegen (Abbildung I-112 a)). Folglich befinden sich die Signale im erwarteten Spannungsbereich von 2-4 V, der anhand der Spannungsdifferenz der Redoxsignale der  $\text{LiCoO}_2$ - bzw.  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Halbzellen berechnet wurde. Des Weiteren können die Signale der Bildung der SEI zugeordnet werden, da sie im zweiten Zyklus des Cyclovoltammogramms nicht mehr zu erkennen sind. Weitere Signale für Oxidations- oder Reduktionsprozesse lassen sich im Rücklauf des Cyclovoltammogramms und mit steigender Zyklenzahl kaum erkennen und deuten sich höchstens im Bereich von 2-2,5 V an. Aus diesem Grund wurde eine Vollzelle in einem erweiterten Spannungsbereich von 1,5 bis 3 V, in dem noch keine signifikante Tiefenentladung des  $\text{LiCoO}_2$  auftreten sollte, zyklisiert (Abbildung I-112 b)).<sup>[2,323]</sup> Diese Tiefenentladung kann, unter Voraussetzung eines deutlichen Überschusses an Lithium, unterhalb einer Spannung von etwa 1,25 V gegen  $\text{Li}^+/\text{Li}$  zu einer Zersetzung des  $\text{LiCoO}_2$  entsprechend Reaktionsgleichung 36 führen<sup>[2,323]</sup>:



Im Cyclovoltammogramm der Vollzelle, die im Spannungsbereich von 1,5 bis 3 V zyklisiert wurde, zeigen sich im ersten Zyklus identische Signale zu denen des Cyclovoltammogramms im Spannungsbereich von 2-3 V, die wiederum auf die SEI-Bildung hinweisen (Tabelle I-18). Im zweiten Zyklus des Cyclovoltammogramms ist ein Signal im anodischen Ast bei 2,23 V zu beobachten, dessen gegenläufiges, nur sehr schwaches Reduktionssignal bei ca. 1,8 V im kathodischen Ast stattfinden sollte. Da keinerlei Anzeichen auf eine Tiefenentladung durch ein deutliches Reduktionssignal im kathodischen Ast um etwa 1,5 V ersichtlich sind und um weitere elektrochemische Prozesse der Aktivmaterialien zu erfassen, wurde ein auf 1,5-3,5 V vergrößerter Spannungsbereich untersucht. Wird eine  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle im Spannungsbereich von 1,5-3,5 V zyklisiert, sind im anodischen Ast des ersten Zyklus des Cyclovoltammogramms drei Signale bei 2,53, 2,79 sowie 3,19 V zu erkennen, die nochmals der Bildung der SEI zuzuschreiben sein sollten (Abbildung I-112 c)). Ferner zeigt sich, dass durch die Vergrößerung des Spannungsbereichs auf 1,5-3,5 V eine weitere Oxidationsreaktion bei 3,19 V erfolgt und im Rücklauf des ersten Zyklus Reduktionssignale bei 2,55 sowie 1,87 V zu beobachten sind (Tabelle I-18). Sowohl im zweiten als auch den weiteren Zyklen dieses Cyclovoltammogramms ist im anodischen Ast ein breites Signal bei 2,28 V festzustellen, wohingegen für die Reduktion zwei Signale bei 2,52 und 2,08 V registriert werden. Aufgrund ihrer Spannungsdifferenz von 0,2-0,3 V, die sich mit steigender Zyklenzahl durch die leichte Verschiebung der Signalpositionen reduziert, können die Redoxsignale einem reversiblen Prozess zugeordnet werden.<sup>[57,287]</sup> Dementsprechend sollten die Redoxsignale auf die reversiblen Redoxreaktionen, wie Interkalationsprozesse in das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -

Kompositmaterial und  $\text{LiCoO}_2$ , zurückzuführen sein. Zudem befinden sich die Redoxsignale im erwarteten, zuvor berechneten Spannungsbereich von 2-4 V.

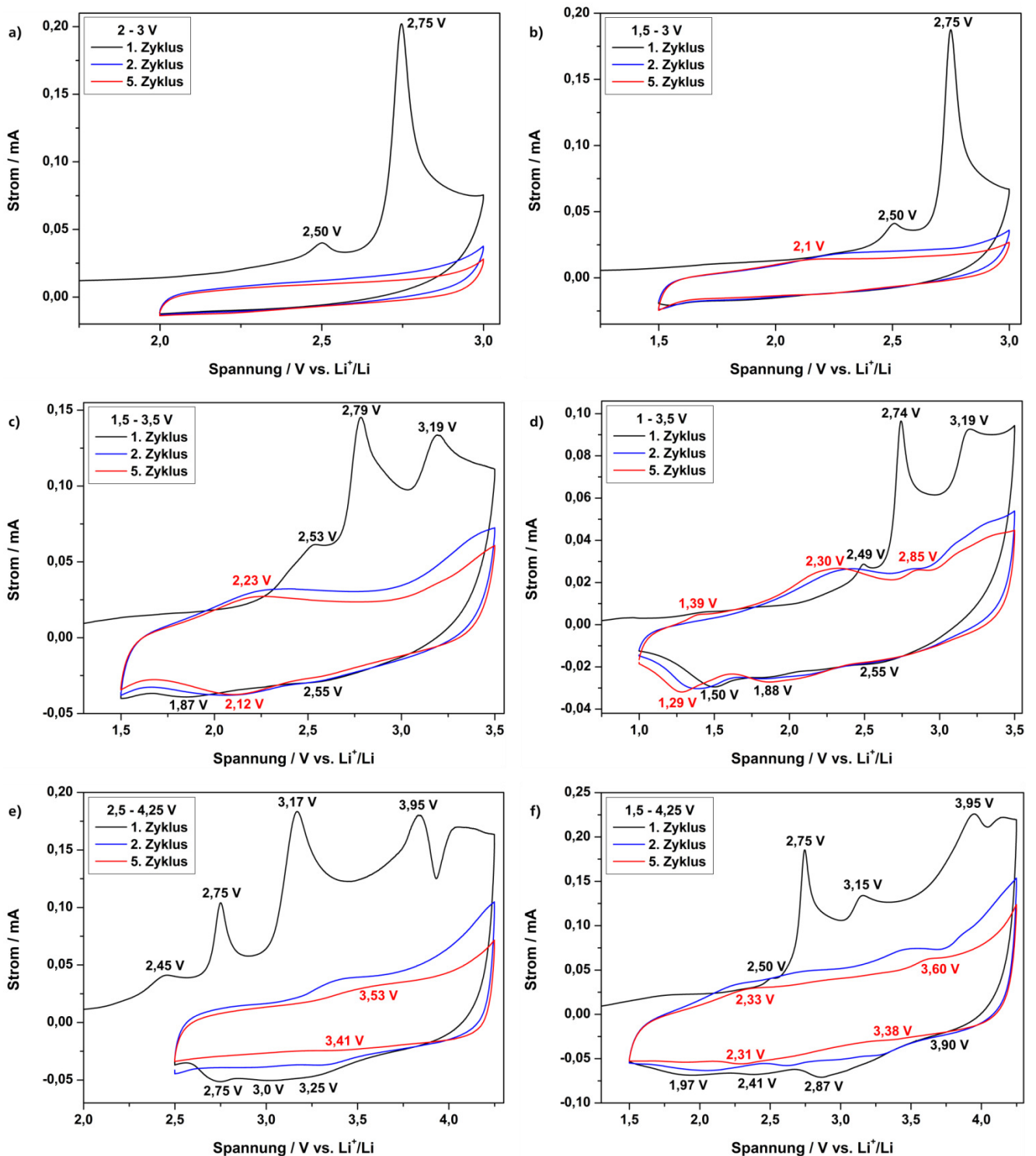


Abbildung I-112: Cyclovoltammogramme der Vollzellen mit einem Massenverhältnis von  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{WO}_3$  von 5:1 in verschiedenen Spannungsbereichen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $200 \mu\text{V/s}$ . Die Spannungsbereiche entsprechen 2-3 V (a)), 1,5-3 V (b)), 1,5-3,5 V (c)), 1-3,5 V (d)), 2,5-4,25 V (e)) sowie 1,5-4,25 V (f)).

Wird eine  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle zwischen 1 und 3,5 V zyklisiert, werden im ersten Zyklus des Cyclovoltammogramms die üblichen Signale für Redoxprozesse ersichtlich (Abbildung I-112 d)). Ab dem

zweiten Zyklus sind hingegen sowohl im anodischen als auch im kathodischen Ast Signale unterhalb einer Spannung von 1,5 V zu erkennen, die in vorherigen Cyclovoltammogrammen nicht beobachtbar waren und deren Intensität mit steigender Zyklenzahl zunimmt. Dies wird besonders am Reduktionssignal bei einer Spannung von 1,4 V im zweiten und 1,29 V im fünften Zyklus demonstriert, da sich die Position des Signals von Zyklus zu Zyklus ändert und der Strom des Reduktionsprozesses steigt. Aufgrund dieser Beobachtung und der Signalposition außerhalb des erwarteten, zuvor berechneten Spannungsbereichs für die Redoxpaare der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle sind unerwünschte Nebenreaktionen oder die Tiefenentladung des  $\text{LiCoO}_2$  im Spannungsbereich von 1-3,5 V nicht auszuschließen.<sup>[2,20,317-323]</sup> Die Zyklisierung der Vollzelle auf Basis von  $\text{LiCoO}_2$  und dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial unterhalb einer Spannung von 1 V wurde deshalb im Folgenden vermieden.

Tabelle I-18: Übersicht der Redoxprozesse der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle abhängig von Spannungsbereich und Zyklenzahl.

Spannungsbereich / V	Spannung <sub>Signale, Zyklus 1</sub> / V		Spannung <sub>Signale, Zyklus 2</sub> / V		Spannung <sub>Signale, Zyklus 5</sub> / V	
	Oxidation	Reduktion	Oxidation	Reduktion	Oxidation	Reduktion
2 - 3	2,50; 2,75	~ 2	~ 2,4	~ 2,3	~ 2,3	~ 2,2
1,5 - 3	2,50; 2,75	~ 1,9; 1,54	2,23	~ 1,8	~ 2,1	~ 2,2
1,5 - 3,5	2,53; 2,79; 3,19	2,55; 1,87	2,28 (breit)	2,52; 2,08	2,23	2,55; 2,12
1 - 3,5	2,49; 2,74; 3,19	2,55; 1,88; 1,50	2,39; 2,82	2,56; 1,87; 1,40	1,39; 2,30; 2,85	2,65; 1,88; 1,29
2,5 - 4,25	2,45; 2,75; 3,17; 3,84	3,25; 3,0; 2,75	3,44	3,31	3,53	3,41
1,5 - 4,25	2,50; 2,75; 3,15; 3,95	3,90; 2,87; 2,41; 1,97	2,24; 2,73; 3,49; 3,86	3,79; 3,29; 2,63; 2,08	2,33; 3,60	3,38; 2,31

Zur weiteren Untersuchung des Zyklisierungsverhaltens erfolgte die Zyklisierung einer  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle in einem höheren, aber üblichen Spannungsbereich kommerzieller Li-Ionen-Batterien von 2,5-4,25 V (Abbildung I-112 e)).<sup>[326-328]</sup> Neben den Signalen der SEI-Bildung bei 2,45, 2,75 und 3,17 V im anodischen Ast des ersten Zyklus, die mit den bisherigen Cyclovoltammogrammen übereinstimmen, werden zusätzliche Oxidationssignale bei Spannungen ab 3,84 V ersichtlich (Tabelle I-18). Im Rücklauf des Cyclovoltammogramms sind die typischen Reduktionssignale bei ungefähr 3 und 2,75 V zu beobachten, sodass sich ab dem zweiten Zyklus ein Redoxpaar bei 3,4/3,3 V ergibt. Die Spannungsdifferenz dieses Redoxpaars von 0,1 V weist auf einen reversiblen Prozess und damit auf eine mögliche Li-(De-)Interkalation oder Konversionsreaktion hin (Tabelle I-18).<sup>[57,287]</sup> Es ist kein Signal zu registrieren, das mit steigender Zyklenzahl an Intensität gewinnt, seine Position signifikant ändert oder eventuelle Nebenreaktionen, beispielweise durch die Stromableiter, anzeigt.<sup>[20,317-322]</sup> Da jedoch einige der Redoxprozesse, die bei niedrigeren Spannungen erfolgen, nicht im gewählten Spannungsbereich von 2,5-4,25 V ersichtlich sind, fand die Zyklisierung einer  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle im Spannungsbereich von 1,5-4,25 V statt. Hieraus resultiert ein Cyclovoltammogramm, das sich als Superposition der bisherigen Cyclovoltammogramme in den Spannungsbereichen von 2-3 V, 1,5-3 V, 1,5-3,5 V, sowie 2,5-4,25 V darstellt, sodass sich ab dem zweiten Zyklus vier Redoxpaare bei 2,24/2,08, 2,73/2,63, 3,49/3,29 sowie 3,86/3,79 V ergeben (Abbildung I-112 f)). Zudem liegen die

Spannungsdifferenzen aller Redoxpaare im Bereich reversibler Prozesse, was sowohl der (De-)Interkalation der Li-Ionen in  $\text{LiCoO}_2$  sowie  $\text{WO}_3/\text{C}$  als auch den Konversionsreaktionen zuordenbar sein sollte.<sup>[57,107,115,287]</sup> Da keinerlei Anzeichen für unerwünschte Reaktionen im gewählten Spannungsbereich existieren und hier die Mehrzahl der reversiblen Redoxprozesse erfolgen, wird zur weiteren Charakterisierung der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen der Spannungsbereich von 1,5-4,25 V verwendet.

### I-2.6.2 Galvanostatische Zyklisierung der $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle

Die Analyse des Zyklisierungsverhaltens sowie die Bestimmung der Kapazität der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen erfolgte mittels galvanostatischer Zyklisierung bei einer Lade- und Entladerate von 50 mA/g im Spannungsbereich von 1,5-4,25 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Bei den Untersuchungen wurden  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen mit variierendem Massenverhältnis von  $\text{LiCoO}_2$  und dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial eingesetzt (Abbildung I-113). Die Variation des Massenverhältnisses von  $\text{LiCoO}_2$  und dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial ( $\text{LiCoO}_2/\text{Komposit-Verhältnis}$ ) im Bereich von 1:1 bis 7:1 sollte einerseits die Überprüfung des theoretisch bestimmten idealen Massenverhältnisses von 5:1 auf Basis der theoretischen Kapazitäten von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{WO}_3$  ermöglichen. Andererseits müsste sich aus den resultierenden Messergebnissen der GCPL das experimentelle Massenverhältnis für das optimale Zyklisierungsverhalten der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle ergeben. Zur Berechnung der Kapazität der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen wurde die Masse des Kathodenmaterials  $\text{LiCoO}_2$  verwendet (Abbildung I-113).

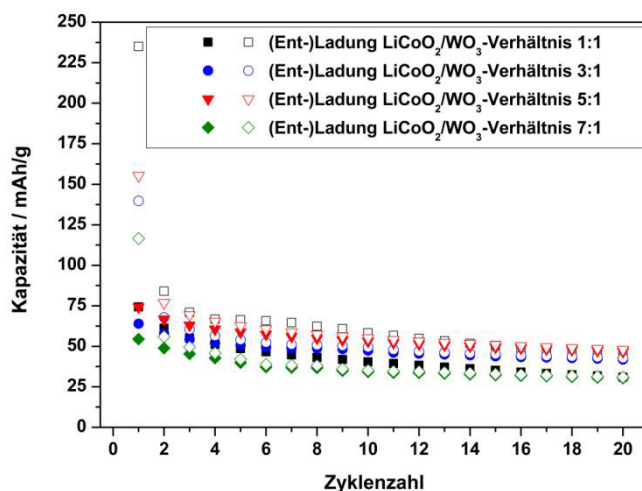


Abbildung I-113: Zyklisierungsverhalten der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen von  $\text{LiCoO}_2$  zum  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial.

Die galvanostatische Zyklisierung der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen zeigt für ein  $\text{LiCoO}_2/\text{Komposit-Verhältnis}$  von 1:1 eine Anfangskapazität von 74 mAh/g. Diese nimmt mit steigender Zyklenzahl ab, sodass nach 20 Zyklen eine Entladekapazität von 31 mAh/g resultiert, was einem Kapazitätsverlust von 42 % entspricht. Für ein erhöhtes  $\text{LiCoO}_2/\text{Komposit-Verhältnis}$  von 3:1 wird eine Anfangskapazität von 64 mAh/g erhalten, die über 20 Zyklen mit durchschnittlich 1,1 mAh/g pro Zyklus auf 42 mAh/g (65 %) sinkt. Bei weiterer Erhöhung des Massenverhältnisses von  $\text{LiCoO}_2$  zum  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial auf das theoretisch erforderliche Massenverhältnis von 5:1 ergibt sich eine gesteigerte Anfangskapazität von 74 mAh/g. Auch bei diesem  $\text{LiCoO}_2/\text{Komposit-Verhältnis}$  ist ein Kapazitätsverlust von insgesamt 36 %, bei einer durchschnittlichen Verringerung von 1,35 mAh/g pro Zyklus zu

beobachten, sodass nach 20 Zyklen eine Entladekapazität von 47 mAh/g erzielt wird. Beträgt das Massenverhältnis von  $\text{LiCoO}_2$  zum  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit 7:1, kann gegenüber einem  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnis von 5:1 eine Reduzierung der Anfangskapazität auf 55 mAh/g registriert werden. Zudem zeigt sich vergleichend zum  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnis von 5:1, dass der Kapazitätsverlust bei einem Massenverhältnis von 7:1 auf 45 % ansteigt, wodurch eine Kapazität von 30 mAh/g nach 20 Zyklen resultiert. Folglich ist die Kapazitätsverringerung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen über 20 Zyklen für jedes der untersuchten  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnisse ähnlich. Die Ursache dieser Kapazitätsverringerung innerhalb der 20 Zyklen kann auf eine Kombination aus der Bildung der SEI zu Beginn der Zyklisierung und der stetigen Abnahme der Kapazitäten beider Aktivmaterialien im Verlauf der Zyklisierung zurückzuführen sein. Hierbei sollte insbesondere die Konversionsreaktion des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials relevant sein, die zur Amorphisierung des Kompositmaterials und dem damit verbundenen kontinuierlichen Kapazitätsverlust führt. Dieser beträgt innerhalb der ersten 20 Zyklen im Falle der untersuchten  $\text{WO}_3/\text{C} \mid \text{Li}$ -Halbzellen bis zu 51 % und ist gegenüber dem Kapazitätsverlust der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{Li}$ -Halbzellen von 10 % deutlich größer (vgl. Abschnitt I-2.4.3 und I-2.5.2). Des Weiteren können prinzipiell mit einer größeren Menge an  $\text{LiCoO}_2$  in der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle höhere Kapazitäten erzielt werden. So ist zwischen der höchsten Kapazität bei einem  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnis von 5:1 und der geringsten Kapazität bei einem  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnis von 1:1 nach 20 Zyklen eine Differenz von 52 % ermittelbar. Dieses Verhalten sollte damit zu erklären sein, dass bei einer geringeren Menge an  $\text{LiCoO}_2$  weniger Li-Ionen zur Interkalation in das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial zur Verfügung stehen. Folglich ist auch die anschließende Konversion des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials limitiert, sodass das Potenzial der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle nicht vollständig erschlossen wird. Ferner wird ein Teil der Li-Ionen, beispielsweise durch die Ausbildung der SEI, irreversibel verbraucht, was eine zusätzliche Kapazitätsverringerung nach sich zieht.<sup>[107,114,115,122,236]</sup> Hingegen ist mit steigender Masse an  $\text{LiCoO}_2$  die Anzahl an Li-Ionen zu erhöhen und der Verlust an Li-Ionen, die zur Bildung der SEI benutzt werden, besser zu kompensieren. Dementsprechend sollten insgesamt und auch in späteren Zyklen mehr Li-Ionen zur Wechselwirkung mit den Aktivmaterialien bereitstehen. Hieraus resultiert wiederum eine gesteigerte Kapazität der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle, die durch einen Überschuss an Li-Ionen vermutlich weiter erhöht werden könnte. Für ein  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnis von 7:1, welches nach der formulierten These und auf Basis der theoretischen Kapazitäten der Aktivmaterialien einen Überschuss an Li-Ionen bereitstellt, ergibt sich jedoch eine Verringerung der Kapazität. Diese Beobachtung sollte mit der Verwendung und Konstruktion der Li-Ionen-Zellen im Swagelok<sup>®</sup>-Typ sowie den dazugehörigen Stromableitern zu erklären sein. Die Dimensionen der Swagelok<sup>®</sup>-Zellen definieren den Durchmesser bzw. die Fläche der Stromableiter, die zur Präparation der Elektroden für Li-Ionen-Zellen benötigt werden. Gleichzeitig wird die Masse des Aktivmaterials, die maximal mit Hilfe des Binders auf den Stromableiter aufgetragen und fixiert werden kann, durch die Fläche des Stromableiters limitiert. Wird die maximal auf dem Stromableiter zu fixierende Masse des Aktivmaterials überschritten, so wie es im Falle des  $\text{LiCoO}_2$ /Komposit-Verhältnis von 7:1 anzunehmen ist, kann sich das Aktivmaterial vom Stromableiter bei der Zyklisierung der Li-Ionen-Zelle lösen. Folglich wird der Kontakt zwischen Stromableiter und Aktivmaterial reduziert oder geht verloren, wodurch keine ausreichende Elektronenübertragung erfolgen kann. Dies kann wiederum zu einer Kapazitätsverringerung der Li-Ionen-Zelle führen.<sup>[3,125,182]</sup>

Somit wird die höchste Kapazität einer  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle für ein Massenverhältnis von  $\text{LiCoO}_2$  zum  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial von 5:1 erhalten. Dementsprechend stellt dieses Massenverhältnis der Aktivmaterialien das Optimum für den Einsatz im Swagelok<sup>®</sup>-Zelltyp dar und wird zur weiteren Unter-



suchung des Zyklisierungsverhaltens der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen bei höheren Zyklenzahlen sowie verschiedenen Stromdichten verwendet.

Anhand der Lade-Entladekurven der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle zeigen sich für den ersten Ladezyklus, der der Li-Interkalation in das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial, der SEI-Bildung und der Konversion zu  $\text{W}^0$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  entsprechen sollte, drei Plateaus bei Spannungen von etwa 2,3, 2,7 und 3,1 V (Abbildung I-114 a)).

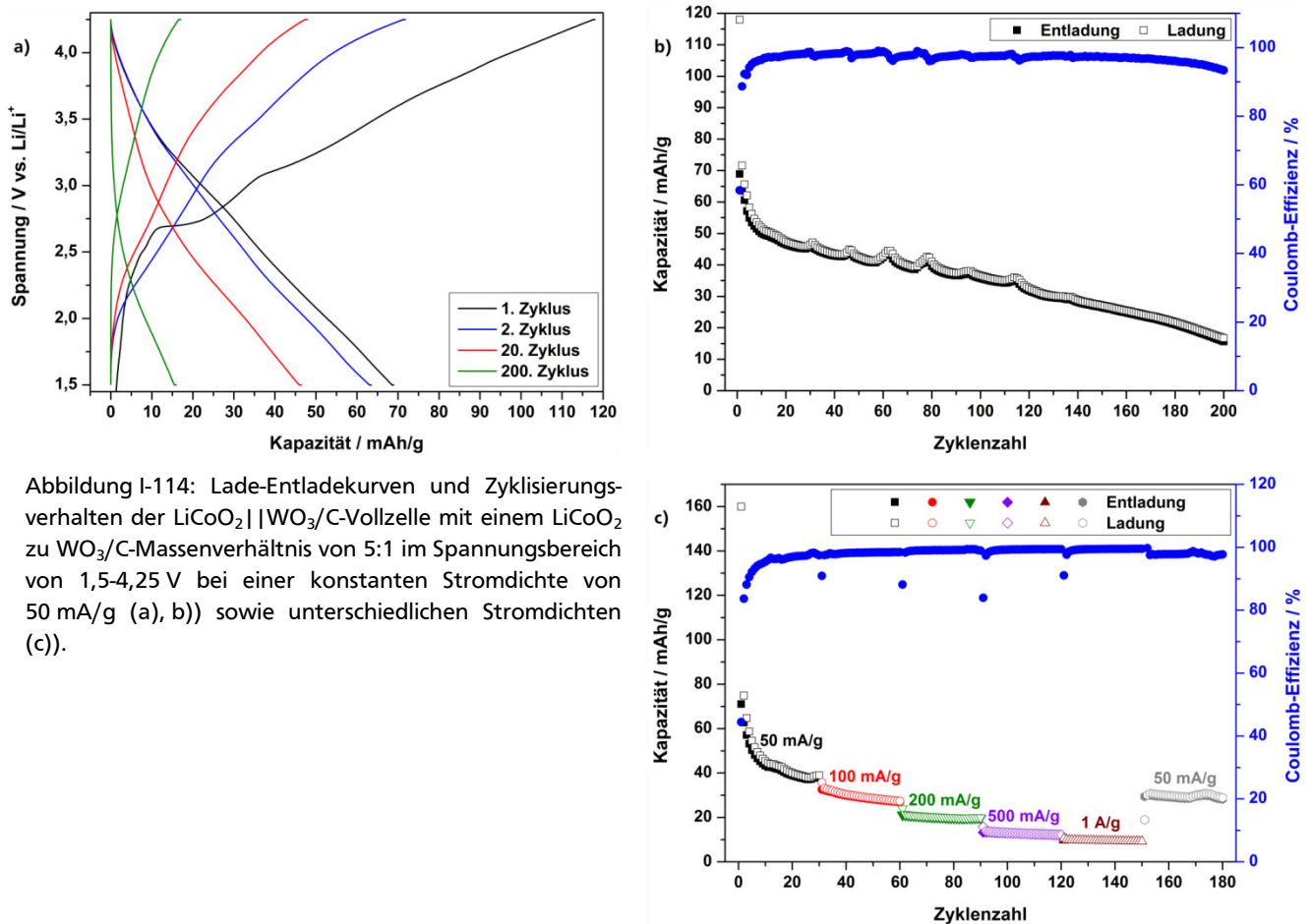


Abbildung I-114: Lade-Entladekurven und Zyklisierungsverhalten der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit einem  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Massenverhältnis von 5:1 im Spannungsbereich von 1,5-4,25 V bei einer konstanten Stromdichte von 50 mA/g (a, b)) sowie unterschiedlichen Stromdichten (c)).

Oberhalb dieser Spannungswerte steigt die Spannung bis zu einer Kapazität von 118 mAh/g kontinuierlich an. Entgegen der Ladekurve weist die Entladung, bei welcher die Oxidation des  $\text{W}^0$  zu  $\text{WO}_3$  und die Li-Interkalation in das  $\text{LiCoO}_2$  stattfinden sollten, keine Plateaus auf, sodass eine Entladekapazität von 69 mAh/g resultiert. Des Weiteren sind für den zweiten Ladevorgang der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle nur noch zwei gering ausgeprägte Plateaus bei 2,3 und 3,25 V zu registrieren. Die reduzierte Anzahl der Plateaus vom ersten auf den zweiten Zyklus verdeutlicht einerseits die Bildung der SEI im ersten Zyklus und führt andererseits zur Verringerung der Ladekapazität auf 72 mAh/g. Dementsprechend erfolgt mit voranschreitender Zyklenzahl, die mit einer weiteren Reduzierung der Anzahl und Ausdehnung der Plateaus einhergeht, ein stetiger Kapazitätsverlust der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle (Abbildung I-114 a)).

Dieser Kapazitätsverlust wird insbesondere durch die Auftragung der Kapazität gegen die Zyklenzahl ersichtlich, wodurch die Kapazitätsverringerung der  $\text{LiCoO}_2 \parallel \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle bis zum 20. Zyklus nach dem bekannten Verhalten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials demonstriert wird (Abbildung I-114 b)). Aus der anfänglichen Lade- und Entladekapazität von 118 bzw. 69 mAh/g resultieren nach 20 Zyklen Ka-

pazitäten von 48 bzw. 47 mAh/g. Dies entspricht einem Kapazitätsverlust im Falle der Entladung von 32 %, der sich damit zwischen den Kapazitätsverlusten der LiCoO<sub>2</sub>- und WO<sub>3</sub>/C-Halbzellen mit 10 bzw. 51 % befindet. Ab dem 20. Zyklus der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle ist eine nahezu lineare Verringerung der Kapazität zu beobachten, sodass sich nach 200 Zyklen eine Lade- und Entladekapazität von 17 bzw. 16 mAh/g ergibt (Abbildung I-114 b). Dies entspricht einem Kapazitätsverlust von durchschnittlich 0,2 mAh/g (0,6 %) pro Zyklus, der auf dem Niveau der WO<sub>3</sub>/C-Halbzellen von durchschnittlich 0,8 % pro Zyklus liegt.

Wird die Lade- und Entladerate der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle erhöht, ist die damit einhergehende Verringerung der Kapazität, die auf Effekten wie der Änderung des Innenwiderstands der Li-Ionen-Zelle und der Überspannung basiert, erkennbar (Abbildung I-114 c); vgl. Abbildung I-8, S. 11).<sup>[1,20,123,124]</sup> Folglich sinkt die Kapazität bei Stromdichten von 100, 200, 500 mA/g und 1 A/g ab, sodass sehr gering einzustufende Entladekapazitäten von 28, 20, 12 und 9 mAh/g resultieren (Abbildung I-114 c)). Bei Erhöhung der Lade- und Entladerate auf erneut 50 mA/g wird eine Entladekapazität von 30 mAh/g erhalten, die der Entladekapazität nach 30 Zyklen bei identischer Stromdichte entspricht (Abbildung I-114 c), schwarze und graue Daten). Dies weist neben der Coulomb-Effizienz, die im Bereich von 98-99 % liegt und sich erst ab dem 160. Zyklus etwas verringert, prinzipiell auf ein exzellentes Zyklisierungsverhalten der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle bei erhöhten Stromdichten hin. Im Gegensatz dazu ist die Leistung der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle, trotz des Zyklisierungsverhaltens mit einer hohen Coulomb-Effizienz, als sehr gering einzuordnen. Dies wird auch durch den Vergleich mit den Kapazitäten der Halbzellen deutlich, bei dem die Ergebnisse der LiCoO<sub>2</sub> | Li-Halbzellen herangezogen werden sollten, da die Berechnung der Kapazität der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle auf der Masse des LiCoO<sub>2</sub> basiert. Aus dem Vergleich der LiCoO<sub>2</sub> | Li-Halbzelle und LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle geht hervor, dass die Kapazität der Vollzelle innerhalb der ersten Zyklen nur 50 % der Kapazität der Halbzelle entspricht. Diese Diskrepanz sollte sich durch die Ausbildung der SEI, die sehr gut anhand der Cyclovoltammogramme der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzellen erkennbar ist, begründen lassen. Im Falle der LiCoO<sub>2</sub> | Li-Halbzelle liegt aufgrund der Verwendung von Lithium als Gegenelektrode ein hoher Überschuss an Li-Ionen vor, sodass auch nach der Ausbildung der geringen SEI genügend Li-Ionen zur Interkalation in das Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>-Gitter zur Verfügung stehen. Dementsprechend verringert sich die Kapazität der verwendeten LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel während der ersten 20 Zyklen von 117 mAh/g nur um 10 % auf 105 mAh/g. Demgegenüber wird innerhalb der ersten Zyklen der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzellen, insbesondere auf Seiten der Anode mit dem WO<sub>3</sub>/C-Komposit als Aktivmaterial, eine große Menge an Li-Ionen zur Bildung der SEI benötigt. Aus diesem Grund sollte im Verlauf der Zyklisierung selbst bei einem Überschuss an LiCoO<sub>2</sub> eine deutlich verminderte Menge an Li-Ionen zur (De-)Interkalation und Konversionsreaktion mit den Aktivmaterialien zur Verfügung stehen, was letztlich zur Kapazitätsverringerng führen kann.<sup>[329]</sup>

Infolge dieser Annahmen wurde untersucht, ob eine Vorab-Lithiierung des Anodenmaterials, dem WO<sub>3</sub>/C-Komposit, als Konditionierungsschritt vor der Präparation der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzellen zu ihrer Leistungsverbesserung führen kann.<sup>[330]</sup> Mit Hilfe der Vorab-Lithiierung des Anodenmaterials sollte sich der enorme, irreversible Kapazitätsverlust durch die Ausbildung der SEI sowie der strukturellen Umwandlungen der Aktivmaterialien innerhalb der ersten Zyklen der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzellen einschränken lassen.<sup>[107,114,115,122,236,329,330]</sup> Daraus resultierend, müsste auch bei höheren Zyklenzahlen eine größere Menge an Li-Ionen zur Reaktion mit den Aktivmaterialien verfügbar sein, sodass sich die Kapazität der LiCoO<sub>2</sub> | WO<sub>3</sub>/C-Vollzelle signifikant verbessern sollte.<sup>[329,330]</sup> Folglich wurde das WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial zur Konditionierung bei einer Stromdichte von 50 mA/g für zwei Zyklen gegen Li-

thium als Referenz- und Gegenelektrode in einer Halbzelle zyklisiert und eine Zellspannung von 0,3 V eingestellt. Die hierdurch vorab-lithiierte und so bereits über eine SEI verfügende Elektrode auf Basis des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials wurde unter Ar-Atmosphäre aus der Halbzelle entnommen und als Anode für die  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle verwendet.

Das Cyclovoltammogramm der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit vorab-lithiiertem Anode zeigt im anodischen Ast des ersten Zyklus ein breites Signal bei einer Spannung von etwa 3,3 V sowie Signale bei 3,73 und 3,92 V, die Oxidationsprozessen entsprechen (Abbildung I-115 a)). Im Rücklauf des ersten Zyklus sind im kathodischen Ast Signale der Reduktionsprozesse bei Spannungen von 3,7, 3,15, 2,78 sowie 2,25 V zu registrieren (Abbildung I-115 a)). Dieser Kurvenverlauf des Cyclovoltammogramms ändert sich mit Beginn des zweiten Zyklus, sodass anstatt des breiten Signals vier, teils schwache Ströme bei Spannungen von 2,60, 3,15, 1,53 sowie 3,77 V im anodischen Ast zu erkennen sind. Die zugehörigen Reduktionssignale im kathodischen Ast befinden sich bei 3,70, 3,25, 2,65 und 2,20 V, wodurch Redoxpaare bei 3,77/3,70, 3,53/3,25, 3,15/2,65 und 2,6/2,2 V resultieren, deren Spannungsdifferenzen von 0,3-0,5 V auf reversible Prozesse hinweisen.<sup>[57,287]</sup> Wird der 5. Zyklus des Cyclovoltammogramms betrachtet, ist eine reduzierte Anzahl an Redoxpaaren, deren Spannungen bei 2,65/2,13, 3,32/2,50 und 3,64/3,27 V liegen, festzustellen. Diese Reduzierung der Redoxpaare sollte zum einen mit der verringerten Anzahl elektrochemischer Prozesse bei höherer Zyklenzahl und zum anderen mit Kapazitätsverlusten einhergehen (Abbildung I-115 b)). Beim Vergleich der Cyclovoltammogramme der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen mit und ohne vorab-lithiierte Anode zeigt sich bereits im ersten Zyklus der Effekt der Vorab-Lithiierung anhand des breiten Signals bei vorab-lithiiertem Anode, das den scharfen Signalen der SEI-Bildung bei Vollzellen ohne Vorab-Lithiierung gegenübersteht. Des Weiteren ist erkennbar, dass die  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit vorab-lithiiertem Anode im Vergleich zur Zelle ohne Vorab-Lithiierung eine höhere Zahl an Redoxpaaren in späteren Zyklen aufweist. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass sich durch die Vorab-Lithiierung der Anode eine gesteigerte Kapazität der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle ergeben sollte.

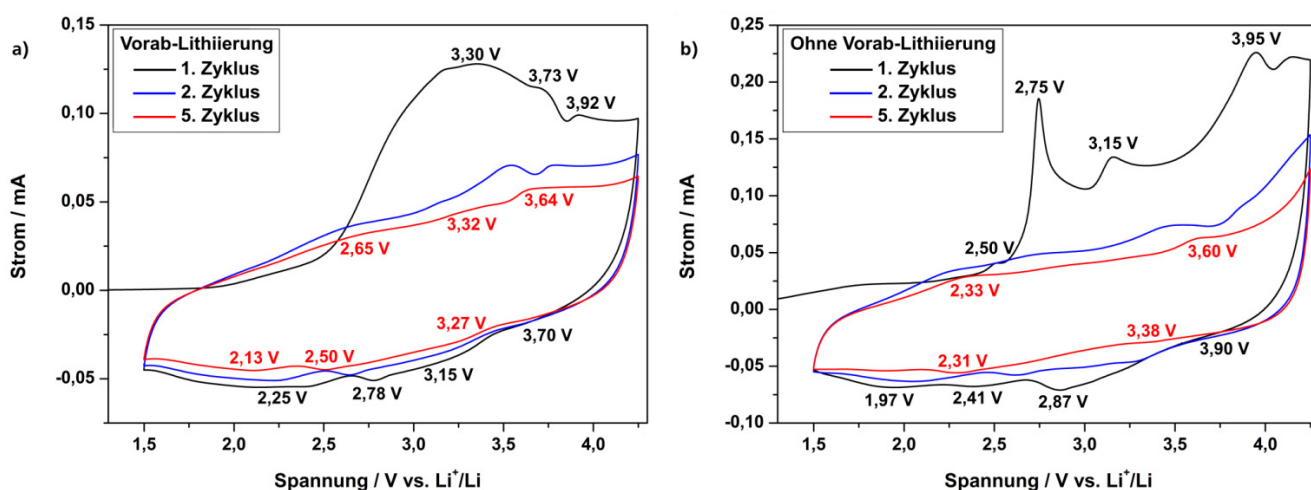
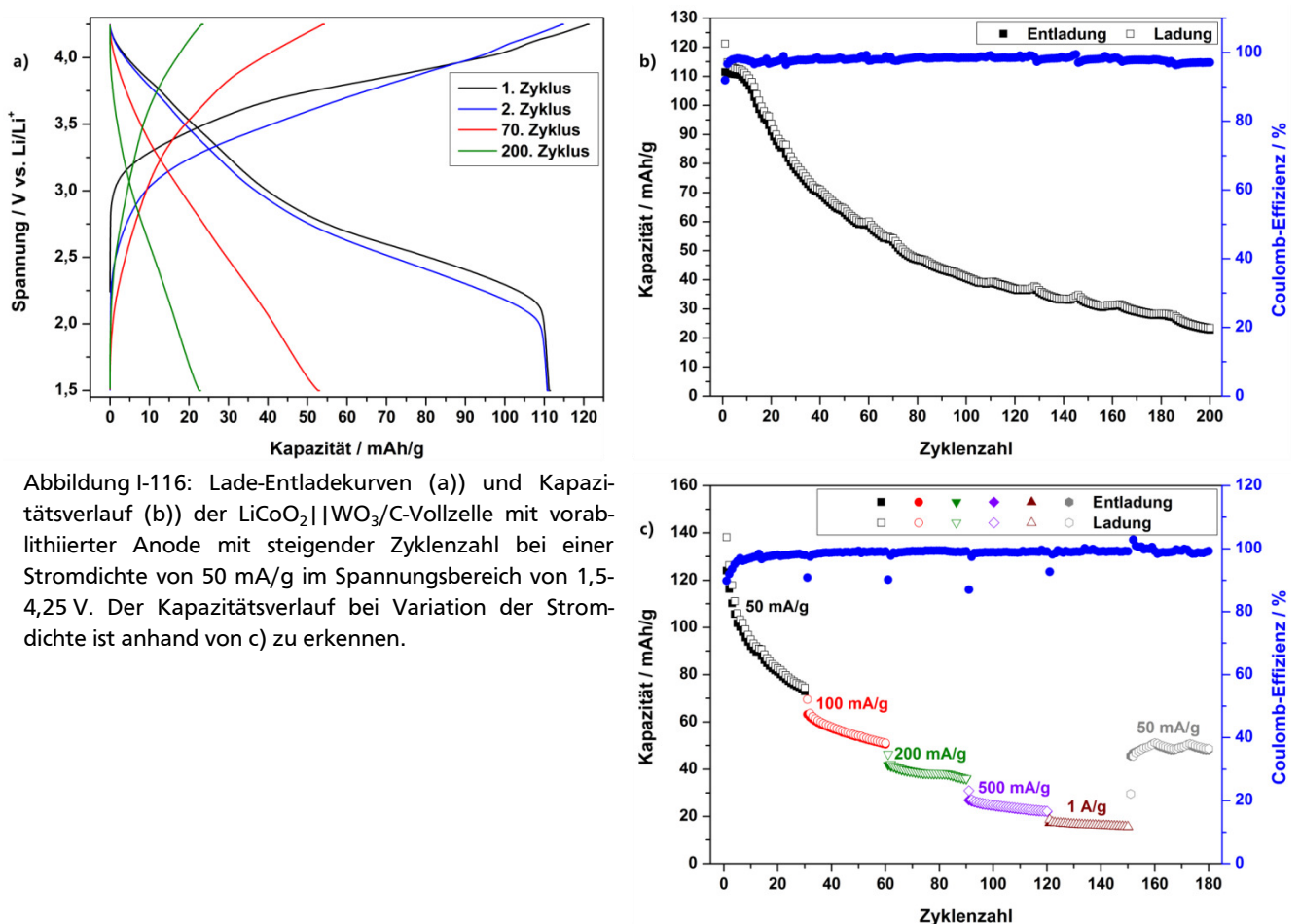


Abbildung I-115: Cyclovoltammogramme der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit vorab-lithiiertem Anode (a)) und ohne Vorab-Lithiierung (b)) im Spannungsbereich von 1,5-4,25 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200  $\mu\text{V/s}$ .

Entsprechend der Arbeitshypothese, dass eine Vorab-Lithiierung die Kapazität der  $\text{LiCoO}_2 \mid \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle durch die Kompensation des irreversiblen Verlusts an Li-Ionen bei der anodenseitigen Ausbildung der SEI signifikant steigert, resultiert eine erste Ladekapazität von 121 mAh/g (Abbildung I-116 a)). Diese Ladekapazität ergibt sich primär infolge des ausgedehnten Plateaus der Ladekurve im

Bereich von 3 bis 3,7 V. Demgegenüber ist bei der Entladung eine relativ steile Verringerung der Spannung bis etwa 2,8 V zu beobachten, die im Anschluss einem Plateau ähnelnd, deutlich flacher verläuft und zu einer Entladekapazität von 111 mAh/g führt. Des Weiteren veranschaulicht der Vergleich der ersten zwei Zyklen den positiven Einfluss der Vorab-Lithiierung, da die typische, signifikante Änderung des Profils der Lade- und Entladekurve, verursacht durch die SEI-Bildung, zwischen diesen Zyklen nun stark reduziert ist. Dementsprechend werden im zweiten Zyklus kaum divergierende Lade- und Entladekapazität von 115 bzw. 111 mAh/g erzielt. Neben dieser Beobachtung wird durch die Auftragung der Kapazität gegen die Zyklenzahl innerhalb der ersten Zyklen ein sehr geringer Kapazitätsverlust von 5 mAh/g (0,5 mAh/g pro Zyklus) ersichtlich, der jedoch ab dem 10. Zyklus ansteigt (Abbildung I-116 b)). Folglich verringert sich die Kapazität der  $\text{LiCoO}_2|\text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle zwischen dem 10 und 70. Zyklus um 56 mAh/g (51 %) auf eine Lade- und Entladekapazität von 54 bzw. 53 mAh/g. Dies entspricht einem durchschnittlichen Verlust von 0,9 mAh/g (0,8 %) pro Zyklus, der ähnlich zum Zyklierungsverhalten der  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Halbzellen mit steigender Zyklenzahl geringer wird. Letztlich wird nach 200 Zyklen eine Entladekapazität von 23 mAh/g erhalten.



Erfolgt die Erhöhung der Lade- und Entladeraten der  $\text{LiCoO}_2|\text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle von 50 mA/g auf Stromdichten von 100, 200, 500 mA/g und 1 A/g, ist die Kapazitätsverringerng aufgrund des sich ändernden Innenwiderstands der Vollzelle und der Überspannung zu erkennen (Abbildung I-116 c)).<sup>[123,124]</sup> Folglich sinkt die Entladekapazität von 73 mAh/g im 30. Zyklus bei einer Stromdichte von 50 mA/g um 10 mAh/g auf 63 mAh/g im 31. Zyklus bei einer Stromdichte von 100 mA/g ab (Tabelle I-19). Bei dieser Stromdichte ist im Verlauf der nächsten 30 Zyklen eine weitere Verringerung



der Kapazität von etwa 0,4 mAh/g (0,8 %) pro Zyklus auf 51 mAh/g zu beobachten. Dieser Kapazitätsverlust innerhalb einer spezifischen Lade- und Entladerate wird mit steigender Stromdichte geringer, sodass durchschnittliche Kapazitäten von 38, 24 und 16 mAh/g für Stromdichten von 200, 500 mA/g bzw. 1 A/g resultieren (Tabelle I-19). Wird die Stromdichte ab dem 150. Zyklus erneut auf 50 mA/g reduziert, ist eine Kapazität von durchschnittlich 49 mAh/g zu erhalten. Somit befindet sich die Kapazität auf dem Niveau der Kapazität bei einer Stromdichte von 100 mA/g, was die Reversibilität und Zyklisierbarkeit der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit vorab-lithiiertem Anode demonstriert. Dies wird ferner durch die hohen Coulomb-Effizienzen der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle von ca. 99 % bestätigt.

Tabelle I-19: Entladekapazitäten der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle in Abhängigkeit von Zyklus, Entladerate und Vorab-Lithiierung.

		Entladekapazität <sub>Zyklus</sub> der $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle / mAh/g		
Stromdichte / mA/g	Zyklenzahl	Ohne Vorab-Lithiierung	Mit Vorab- Lithiierung	Bereich der Kapazitäts- steigerung / %
50 (konstant)	1-200	69 <sub>1</sub> ; 63 <sub>2</sub> ; 46 <sub>30</sub> ; 42 <sub>60</sub> ; 26 <sub>150</sub>	111 <sub>1</sub> ; 111 <sub>2</sub> ; 78 <sub>30</sub> ; 59 <sub>60</sub> ; 32 <sub>151</sub>	75 - 20
50	1-30	71 <sub>1</sub> ; 63 <sub>2</sub> ; 38 <sub>30</sub>	124 <sub>1</sub> ; 116 <sub>2</sub> ; 73 <sub>30</sub>	90 - 80
100	31-60	33 <sub>31</sub> ; 27 <sub>60</sub>	63 <sub>31</sub> ; 51 <sub>60</sub>	~ 90
200	61-90	21 <sub>61</sub> ; 20 <sub>90</sub>	42 <sub>61</sub> ; 36 <sub>90</sub>	105 - 80
500	91-120	13 <sub>91</sub> ; 12 <sub>120</sub>	27 <sub>91</sub> ; 22 <sub>120</sub>	100 - 80
1000	121-150	10 <sub>121</sub> ; 9 <sub>150</sub>	17 <sub>121</sub> ; 16 <sub>150</sub>	80 - 70
50	151-180	29 <sub>150</sub> ; 28 <sub>180</sub>	46 <sub>151</sub> ; 48 <sub>180</sub>	70 - 60

Aus der Gegenüberstellung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzellen mit und ohne vorab-lithiiertem Anode geht eindeutig die signifikante Erhöhung der Kapazität durch eine Vorab-Lithiierung hervor, die abhängig von der Zyklenzahl und Lade- bzw. Entladerate im Bereich von 20 bis 105 % liegt (Tabelle I-19). Dementsprechend kann der hohe Bedarf an Li-Ionen zur Bildung der SEI innerhalb der ersten Zyklen in großem Maße durch die Vorab-Lithiierung der Anode kompensiert werden, wodurch die Kapazität der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle steigt.

Beim Vergleich der Ergebnisse der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle mit Literaturdaten anderer Vollzellen zeigt sich, dass beispielsweise auch für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Nanofasern ähnliche Kapazitäten für Halb- und Vollzellen im Bereich von 80-100 mAh/g erhalten werden.<sup>[324,331]</sup> Ferner korreliert die Kapazitätssteigerung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle, die aus der Vorab-Lithiierung des Anodenmaterials resultierte, mit Werten aus der Literatur. Zum Beispiel wird für eine Vollzelle bestehend aus Hartkohlenstoff (*hard carbon*) als Anode und  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  als Kathode eine Erhöhung der Kapazität von 92 auf 162 mAh/g (76 %) durch die Vorab-Lithiierung erzielt. Aufgrund der Vielzahl an Parametern, die bei der Untersuchung einer Batteriezelle berücksichtigt werden müssen, unterscheiden sich Vollzellen nicht nur bei der C-Rate oder Morphologie des Aktivmaterials, sondern auch beim gewählten Spannungsbereich, dem Elektrolyten und selbst den Aktivmaterialien sowohl auf Anoden- als auch Kathodenseite. Ein sinnvoller direkter Vergleich der individuellen elektrochemischen Kenngrößen solcher Multiparametersysteme ist deshalb kaum möglich, sodass auf die weitere Einordnung der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle anhand von Literaturdaten verzichtet wird. Zudem ist bis zum jetzigen Zeitpunkt keine Vollzelle auf Basis von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{WO}_3$  bekannt. Somit handelt es sich im Fall der  $\text{LiCoO}_2 \mid \text{WO}_3/\text{C}$ -Vollzelle um ein vollkommen neuartiges System einer Li-Ionen-Zelle.



## I-2.7 Übertragung des entwickelten Verfahrens zur binderfreien Präparation dreidimensionaler Elektroden

Um die Anwendbarkeit des entwickelten Verfahrens zur binderfreien Darstellung dreidimensionaler Elektroden weiter zu überprüfen, wurde versucht die Ergebnisse des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials auf das Metalloxid  $\text{MoO}_3$  zu übertragen.  $\text{MoO}_3$  wurde ausgewählt, da es unter anderem über ähnliche Eigenschaften wie  $\text{WO}_3$  verfügt und mit der zweithöchsten theoretischen Kapazität aller Metalloxide (1117 mAh/g) potenziell für die Applikationen in Lithium-Ionen-Batterien geeignet ist.<sup>[4]</sup> Dementsprechend war es zunächst erforderlich vertikal angeordnete  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen herzustellen und zu charakterisieren. Danach sollte sowohl die Präparation eines  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials als auch dessen elektrochemische Analyse erfolgen.

### I-2.7.1 Darstellung und Charakterisierung der Molybdänoxid-Nanodrahtarchitekturen

Analog zur Darstellung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen wurde für das Ziel  $\text{MoO}_3$  in identischer Morphologie zu erzeugen der beschriebene Exotemplatprozess verwendet. Infolgedessen wurde auch im Falle des  $\text{MoO}_3$  zuerst ein langkettiger Vorläufer, das Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , AHM), in Wasser gelöst. Aufgrund seiner deutlich höheren Wasserlöslichkeit im Vergleich zu Ammoniumparawolframat von 450 g/L zu etwa 15 g/L wurden zur Vakuuminfiltration der PC-Template zehn und 20 gewichtsprozentige Lösungen des Ammoniumheptamolybdat eingesetzt.<sup>[218,332]</sup> Nach dem Befüllen der PC-Template mit dem  $\text{MoO}_3$ -Vorläufer, ihrer anschließenden Trocknung und der Entfernung des Templots durch die Verwendung von Sauerstoffplasma wurden die erhaltenen Grünkörper bei einer Temperatur 500 °C unter Luft kalziniert.<sup>[137]</sup>

Anhand der REM-Aufnahmen des erhaltenen Materials ist zu erkennen, dass durch die Befüllung der PC-Template mit einer zehn gewichtsprozentigen wässrigen Ammoniumheptamolybdat-Lösung zusammenhängende  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, die der Negativreplik des PC-Templats entsprechen, dargestellt werden können (Abbildung I-117 a)-d)). Folglich befinden sich auf einer Fläche von ca. einem  $\mu\text{m}^2$  zehn angeordnete  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte mit einer Länge von 10-14  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 90-100 nm (Abbildung I-117 a)-d)). Zudem verfügen die  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte über die von den  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten bekannten geöffneten Drahtenden, die auf die Befüllung des PC-Templats mittels Vakuuminfiltration zurückzuführen sein sollten (Abbildung I-117 d), vgl. Abschnitt I-2.2). Ferner ist diese Morphologie der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte auch durch die Verwendung einer Ammoniumheptamolybdat-Lösung mit einer Konzentration von 20 Gewichtsprozent ohne signifikante Unterschiede zu erhalten (Abbildung I-117 e), f)). Infolge der Darstellung der zusammenhängenden  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen unabhängig von der Konzentration der Ammoniumheptamolybdat-Lösung wird im weiteren Verlauf der Arbeit die Ammoniumheptamolybdat-Lösung mit einer Konzentration von zehn Gewichtsprozent zur Vakuuminfiltration der PC-Template verwendet.

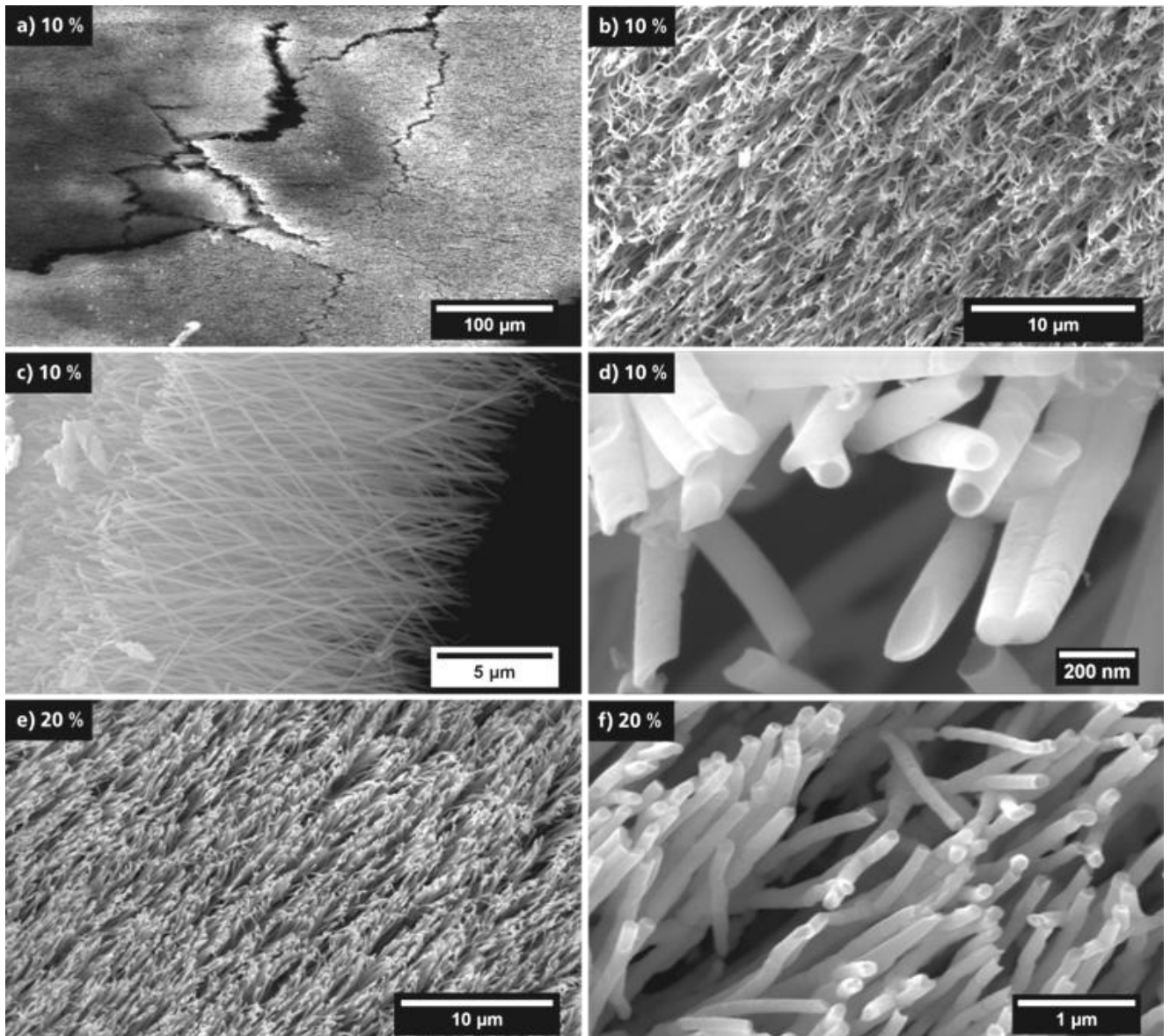


Abbildung I-117: REM-Aufnahmen der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, die aus dem verwendeten Exotemplatprozess resultierten. Aufnahmen a)-d) zeigen die Nanodrahtarchitekturen, die durch die Verwendung einer zehn gewichtsprozentigen Ammoniumheptamolybdat-Lösung gewonnen wurden, wohingegen e), f) aus einer 20 gewichtsprozentigen Lösungen entstanden sind.

Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zeigt identisch zu den  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen einkristalline und kompakte Nanodrähte mit einem Durchmesser von etwa 100-120 nm (Abbildung I-118, SAED). Zudem ist ein partiell vorliegender Aufbau der Nanodrahtstruktur aus Segmenten mit einer Länge von etwa 200 nm zu beobachten (Abbildung I-118 a)).

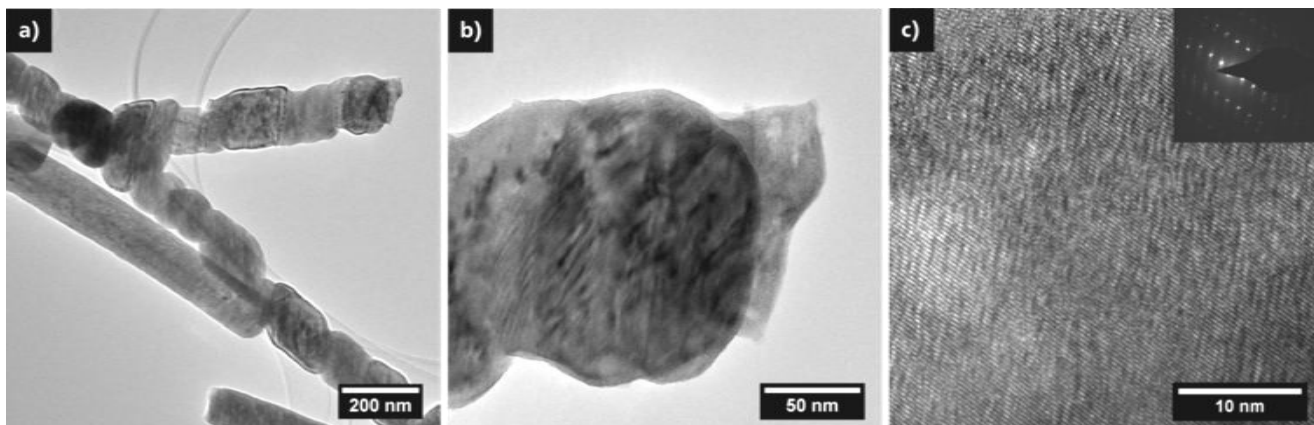


Abbildung I-118: TEM-Aufnahmen einzelner  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte der Nanodrahtarchitektur. a) zeigt den partiell segmentartigen Aufbau der Nanodrahtstrukturen. b), c) zeigen die Nanodrähte bei höherer Vergrößerung.

Die weitere Untersuchung dieses partiell segmentartigen Aufbaus der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte wurde vernachlässigt, da die Inkorporation von Li-Ionen durch  $\text{MoO}_3$  beim Einsatz als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien auf Basis von (De-)Interkalations- und Konversionsreaktionen erfolgt (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[17,19]</sup> Dementsprechend sollte die Zyklisierung des  $\text{MoO}_3$ , ähnlich zum Zyklisierungsverhalten von  $\text{WO}_3$ , zum kontinuierlichen Verlust der Kristallinität, damit zur Bildung eines quasi-amorphen Zustands und gegebenenfalls zum Abbau der Nanodrahtstruktur führen.<sup>[17,19]</sup> Folglich sollten die vereinzelten, segmentartig aufgebauten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte innerhalb der Nanodrahtstruktur keinen signifikanten Einfluss auf die Präparation und Leistung von 3D-Elektroden für die Verwendung in Li-Ionen-Batterien haben.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte erfolgte basierend auf dem Modell eines Zylinders, ihrer Dimensionen und ihrer Dichte von  $4,7 \text{ g/cm}^3$ , sodass eine spezifische Oberfläche von etwa  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  berechnet werden kann.<sup>[137]</sup> Somit liegt die spezifische Oberfläche der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte im Rahmen der spezifischen Oberfläche des verwendeten PC-Templats von  $10,1 \text{ m}^2/\text{g}$  und über der der dargestellten  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Im Vergleich zu Literaturdaten für spezifische Oberflächen von  $\text{MoO}_3$ -Nanostäben mit  $3,58$  und  $6,16 \text{ m}^2/\text{g}$  bis hin zu  $12$  und  $15,2 \text{ m}^2/\text{g}$  sowie  $\text{MoO}_3$ -Nanobändern mit  $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$  befindet sich die spezifische Oberfläche der dargestellten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte im üblichen Bereich.<sup>[148,222,333]</sup>

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie können die dargestellten Nanodrahtarchitekturen orthorhombischem  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha\text{-MoO}_3$ , JCPDS Nr. 35-609) zugeordnet werden (Abbildung I-119). Minimale Abweichungen der Reflexintensitäten zwischen den Messdaten und der Referenz sind auf Textureffekte zurückzuführen, die durch die Vorzugsorientierung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte innerhalb der Nanodrahtarchitektur entstehen.<sup>[223,224]</sup>

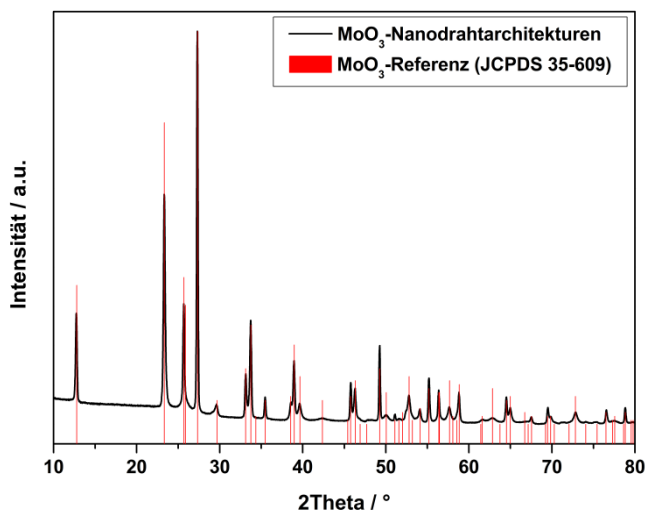


Abbildung I-119: Röntgenpulverdiffraktogramm der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen. Zur Zuordnung der Messdaten (schwarz) wurde  $\alpha\text{-MoO}_3$  mit der JCPDS-Kartennummer 35-609 verwendet (rot).

Die Charakterisierung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mittels Raman-Spektroskopie bestätigt die Bildung von orthorhombischem  $\text{MoO}_3$  (Abbildung I-120). Dementsprechend können die Banden bei Wellenzahlen unterhalb von  $190\text{ cm}^{-1}$ , wie das Signal bei  $156\text{ cm}^{-1}$ , Gitterschwingungen der kristallinen  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte zugeordnet werden. Demgegenüber resultieren die Banden im Bereich von 190 bis etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  aus Deformationsschwingungen, die sowohl  $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen als auch  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ -Bindungen zuzuweisen und bei  $282\text{ cm}^{-1}$  sowie  $290\text{ cm}^{-1}$  respektive  $334\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sind. Die Valenzschwingungen der  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ - sowie  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen können den Wellenzahlen bei  $664\text{ cm}^{-1}$ ,  $817\text{ cm}^{-1}$  und  $995\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>[334–336]</sup>

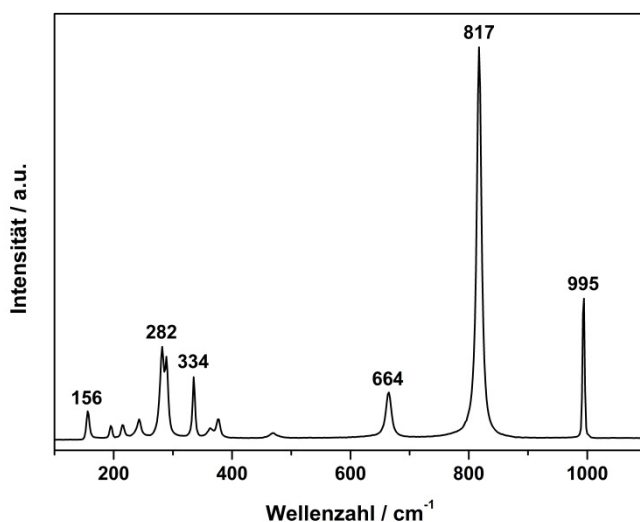


Abbildung I-120: Raman-Spektrum der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen. Alle Banden können der orthorhombischen Modifikation des  $\text{MoO}_3$  zugeordnet werden.

Zur Bestimmung der Oxidationsstufe des Molybdäns in den  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen fand die Untersuchung *via* XPS statt (Abbildung I-121). Das Übersichtsspektrum der XPS-Analyse der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zeigt die Signale für Molybdän ( $\text{Mo}3d$ ,  $\text{Mo}3p$ ,  $\text{Mo}3s$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}1s$ ) sowie die auf die Probenpräparation zurückzuführenden Signale für Silizium ( $\text{Si}2p$ ,  $\text{Si}2s$ ) und Kohlenstoff ( $\text{C}1s$ , Abbildung I-121 a)). Bei Betrachtung des  $\text{Mo}3d$ -Rumpfniveauspektrums ist die Aufspaltung in zwei Signale, die auf der Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen des Molybdäns basiert, zu erkennen



(Abbildung I-121 b)). Die Anpassung des Mo3d-Rumpfniveauspektrums mittels Voigt-Profilen erfolgt durch zwei Spin-Bahn-Dubletts, von denen das Spin-Bahn-Dublett mit den Bindungsenergien von 231,3 eV und 234,4 eV den Mo3d<sub>5/2</sub>- bzw. Mo3d<sub>3/2</sub>-Niveaus der Molybdänatome in der Oxidationsstufe +5 zuzuordnen ist. Demgegenüber kann das Spin-Bahn-Dublett mit den Maxima höherer Bindungsenergien von 232,7 und 235,8 eV dem Mo3d<sub>5/2</sub>- bzw. Mo3d<sub>3/2</sub>-Niveau des Mo<sup>+6</sup> zugewiesen werden.<sup>[161,231]</sup> Durch die Integration der Spin-Bahn-Dubletts des Mo3d-Rumpfniveauspektrums kann der Anteil von Mo<sup>+6</sup> auf 96 % bestimmt werden, sodass 4 % der Molybdänatome in der Oxidationsstufe +5 vorliegen. Dieser geringe Anteil an Mo<sup>+5</sup> kann auf die große Bandbreite unterschiedlicher Oxidationsstufen des Molybdäns und Phasen der Molybdänoxide zurückzuführen sein und ist in der Literatur häufig beschrieben.<sup>[160,161,231,337]</sup> Auf eine Erhöhung der Kalzinierungstemperatur zur möglichen Vervollständigung der Oxidation des Molybdäns wurde unter Berücksichtigung der Sublimation des MoO<sub>3</sub>, die bereits bei Temperaturen von 500 °C auftreten kann, verzichtet.<sup>[141,245–247]</sup>

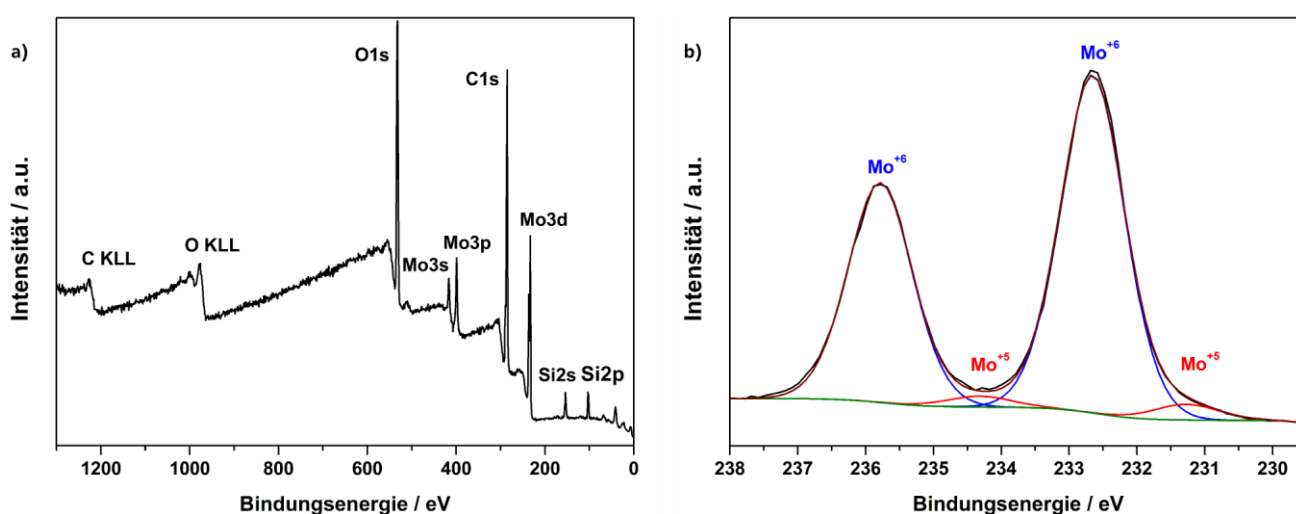
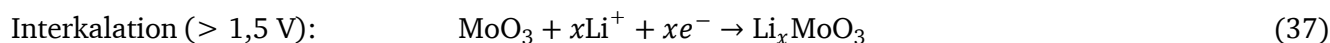


Abbildung I-121: XPS-Analyse der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen. Anhand von a) ist das Übersichtsspektrum zu erkennen, während b) das Spektrum der Mo3d-Rumpfniveaus mit der zugehörigen Anpassung zeigt.

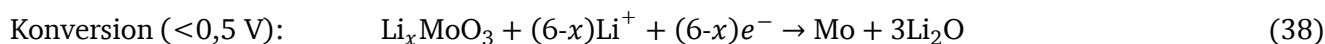
Die elektrochemische Charakterisierung der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen erfolgte mittels Cyclovoltammetrie und galvanostatischer Zyklisierung mit Lithium als Referenz- und Gegenelektrode im Spannungsbereich von 0,01-3 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li). Zur Präparation der Arbeitselektroden wurden die Nanodrahtarchitekturen mit Super P<sup>TM</sup> Li und PVDF in NMP im Massenverhältnis von 8:1:1 vermischt. Zur Berechnung der Kapazitäten der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen wurde die Gesamtmasse der Arbeitselektrode abzüglich des Stromableiters verwendet.

Das Cyclovoltammogramm der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen zeigt drei Signale im ersten Zyklus des kathodischen Asts bei Spannungen von 2,58, 2,21 und 0,12 V (Abbildung I-122). Entsprechend ihrer Position sind die Signale bei Spannungen von 2,58 sowie 2,21 V auf die Interkalation von Li-Ionen sowohl in die Hohlräume der gestapelten MoO<sub>6</sub>-Oktaeder-Schichten als auch in die Zwischenschichten der MoO<sub>6</sub>-Oktaeder-Schichten des MoO<sub>3</sub>-Gitters zurückzuführen (vgl. Abschnitt I-1.1.4). Daraus resultierend, erfolgen bis zu einer Spannung von 1,5 V die Volumenexpansion, die teils irreversiblen Umformungen des MoO<sub>3</sub>-Gitters sowie die Bildung von Li<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> nach folgender Reaktionsgleichung<sup>[13,15,17,19,150,338]</sup>:





Nach der Bildung des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  durch die Interkalation der Li-Ionen in das  $\text{MoO}_3$ -Gitter findet prinzipiell die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  unterhalb von 0,5 V statt. Dieser Mechanismus zur Inkorporation von Li-Ionen wird durch das Reduktionssignale bei einer Spannung von 0,12 V im kathodischen Ast des Cyclovoltammogramms repräsentiert und führt nach Gleichung 38 zur Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  und metallischem Mo<sup>[13,15,17,19,150,338]</sup>.



Des Weiteren kann dieses Reduktionssignal unterhalb von 0,5 V neben der Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  zusätzlich aus der möglichen Interaktion von Li-Ionen mit dem leitfähigen Additiv und Kohlenstoffmaterial Super P<sup>™</sup> Li sowie der Bildung der SEI resultieren.<sup>[17,19,37,68,79]</sup>

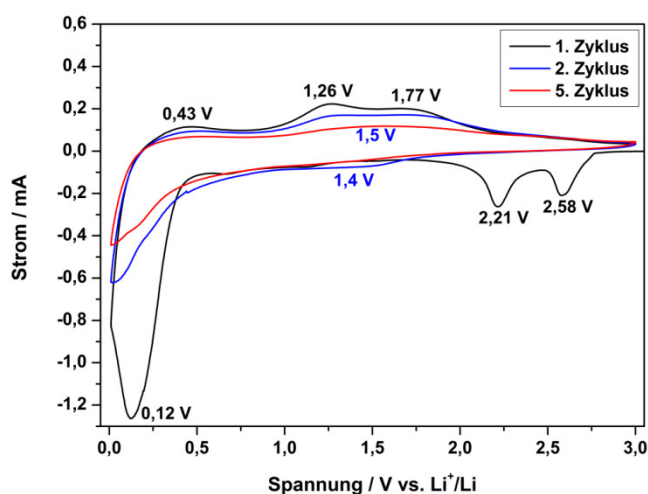


Abbildung I-122: Cyclovoltammogramm der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen, das bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200  $\mu\text{V/s}$  im Spannungsbereich von 0,01-3 V erhalten wurde.

Mit Beendigung des ersten kathodischen Halbzyklus des Cyclovoltammogramms beim Umkehrpotential von 0,01 V, beginnt die Oxidation des reduzierten Aktivmaterials. Dementsprechend sind im anodischen Ast des ersten Zyklus zwei Signale bei etwa 0,43 V sowie im Bereich von 1,26 bis 1,77 V zu erkennen. Diese Signale gehen, korrelierend zu den Reduktionsprozessen des kathodischen Asts, aus der Umwandlung des  $\text{Li}_2\text{O}$ , der Oxidation von  $\text{Mo}^0$  und der möglichen Freisetzung der durch den Kohlenstoff gebundenen Li-Ionen hervor.<sup>[17,19,150]</sup> Im zweiten Zyklus des Cyclovoltammogramms der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen ist zu erkennen, dass die Signale der Oxidationsprozesse im anodischen Ast, im Gegensatz zu den Reduktionssignalen im kathodischen Ast, erhalten bleiben. Diese Beobachtung ist unter anderem mit der Bildung der SEI und irreversiblen strukturellen Umwandlungen des Aktivmaterials zu erklären, aufgrund deren die Reduktionssignale in späteren Zyklen nicht mehr ersichtlich sind oder deutlich an Intensität verlieren.<sup>[17,19,150]</sup> Jedoch ergibt sich ein breites Signal bei ungefähr 1,4 V im kathodischen Ast des zweiten Zyklus, das neben dem Signal unter einer Spannung von 0,5 V, Reduktionsprozessen zuzuordnen ist. Somit lassen sich mit steigender Zyklenzahl Redoxpaare bei etwa 0,2 und 0,4 V sowie bei 1,4 und 1,5 V ermitteln. Hierbei ist das Redoxpaar im Spannungsbereich unter 0,5 V der Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und metallischem Mo, der zugehörigen Rückreaktion bei 0,4 V sowie möglichen Wechselwirkungen zwischen Li-Ionen und Kohlenstoff zuzuordnen.<sup>[17,19,68,79]</sup> Hingegen repräsentiert das Redoxpaar bei 1,4/1,5 V die (De-)Interkalation der Li-Ionen in das bzw. aus dem  $\text{MoO}_3$ -Gitter, wobei dies durch die Volumenexpansion der Kristallstruk-

tur und die Konversionsreaktion beschädigt wird. Als Konsequenz dieser Beschädigung und steigenden Amorphisierung des  $\text{MoO}_3$ -Gitters durch die Konversionsreaktion erfolgt die Zyklisierung des  $\text{MoO}_3$  in einem quasi-amorphen Zustand.<sup>[17,19]</sup>

Anhand der Entlade-Ladekurven, die sich aus der galvanostatische Zyklisierung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen ergaben, sind innerhalb des ersten Abschnitts der Entladung zwei Plateaus bei 2,7 und 2,3 V zu erkennen (Abbildung I-123 a)). Diese Plateaus sind der Interkalation von Li-Ionen in die  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten selbst und in die Zwischenräume der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten zuzuordnen.<sup>[13,15,17,338]</sup> An die hieraus folgende Bildung von  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  und der damit einhergehenden Volumenexpansion sowie strukturellen Umwandlung des  $\text{MoO}_3$ -Gitters anschließend, verringert sich die Spannung der Li-Ionen-Zelle rapide bis zu einem ausgedehnten Plateau bei etwa 0,5 V. Ab diesem Plateau, das den zweiten Abschnitt der Entladung darstellt, findet die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  zu elementarem Molybdän und  $\text{Li}_2\text{O}$  statt (Gleichung 38).<sup>[13,15,17,338]</sup> Somit ergibt sich nach der vollständigen strukturellen Umwandlung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte, die eine Amorphisierung nach sich zieht, eine Kapazität von 1244 mAh/g (Abbildung I-123 a)).<sup>[13,15,17,338]</sup> Diese befindet sich über der theoretischen Kapazität für  $\text{MoO}_3$  von 1117 mAh/g, was unter anderem auf die parallel zur strukturellen Umwandlung erfolgende Ausbildung der SEI zurückzuführen ist.<sup>[17,338]</sup> Im zweiten Zyklus sind die Plateaus der Entladekurve bei Spannungen von 2,7 und 2,3 V nicht mehr zu beobachten. Zudem wird das ausgeprägte Plateau bei etwa 0,5 V im zweiten Zyklus deutlich geringer und ist um ungefähr 0,2 V auf eine Spannung von 0,3 V verschoben. Folglich resultiert im zweiten Zyklus eine Entladekapazität von 631 mAh/g, die 51 % der Anfangskapazität von 1244 mAh/g entspricht. Diese Verringerung der Anfangskapazität, die bereits für die  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zu ermitteln war, kann auf die irreversible Inkorporation der Li-Ionen durch die strukturellen Änderungen des  $\text{MoO}_3$ -Gitters sowie die Ausbildung der SEI zurückgeführt werden.<sup>[17,338]</sup>

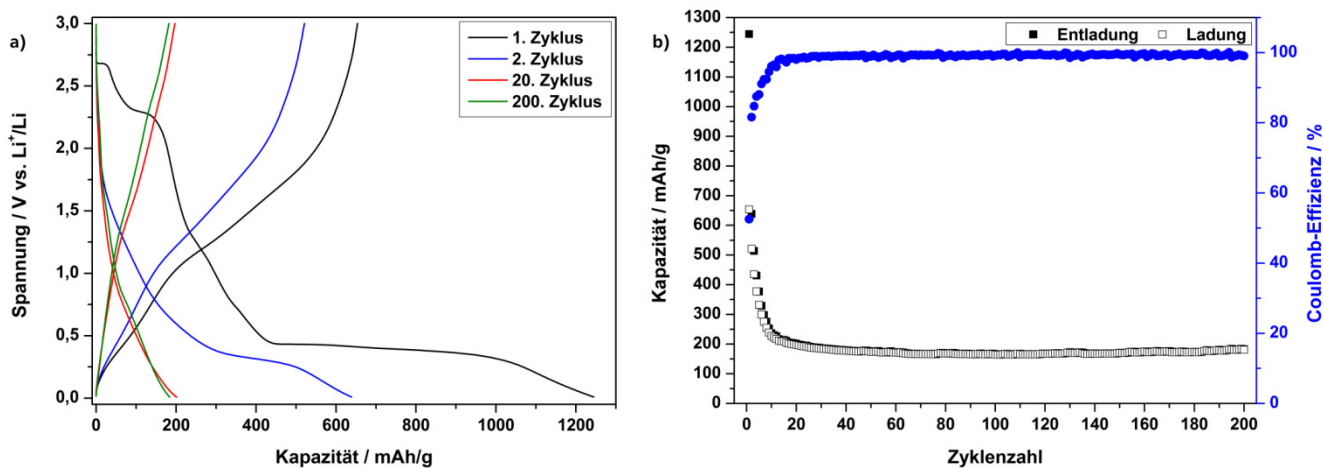


Abbildung I-123: Zyklisierungsverhalten der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen bei einer C-Rate von C/20 im Spannungsbereich von 0,01-3 V. a) zeigt die Entlade-Ladekurven, wohingegen b) den Kapazitätsverlauf mit steigender Zyklenzahl demonstriert.

Die fortschreitende Zyklisierung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen hat die weitere Abnahme ihrer Kapazität zur Folge, sodass im 20. Zyklus eine Entladekapazität von 201 mAh/g erreicht wird, die sich bis zu einer Zyklenzahl von 200 auf 184 mAh/g kaum ändert (Abbildung I-123). Dieses Zyklisierungsverhalten wird sowohl durch die stufenlos verlaufenden Entlade-Ladekurven als auch durch die Auftragung der Entlade- und Ladekapazitäten gegen die Zyklenzahl demonstriert. Anhand dieser Auftragung zeigt sich zudem einerseits der rapide Abfall der Entladekapazität von anfangs 1244 mAh/g im

ersten, auf 631 mAh/g im zweiten und 201 mAh/g im 20. Zyklus (Abbildung I-123 b)). Andererseits wird der nahezu konstante Kapazitätsverlauf ab dem 20. Zyklus mit einer durchschnittlichen Entladekapazität von 175 mAh/g und einer Coulomb-Effizienz von über 99 % erkennbar. Ferner hebt diese konstante Kapazität und hohe Coulomb-Effizienz, analog zum stufenlosen Profil der Entladekurve, nochmals die Zyklisierung der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen im quasi-amorphen Zustand hervor.<sup>[13,17,19,338]</sup>

Zur Einordnung der ermittelten Kapazitäten der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen dient als erster Vergleich die theoretische Kapazität des MoO<sub>3</sub>, die sich bei 1117 mAh/g befindet.<sup>[17,338]</sup> Dementsprechend steht der theoretischen Kapazität eine Entladekapazität von 631 mAh/g im zweiten und eine durchschnittliche Entladekapazität von 175 mAh/g ab dem 20. Zyklus gegenüber. Diese Diskrepanz ist mit den anfänglich schlechten Ergebnissen der WO<sub>3</sub>-Nanodrähte zu vergleichen (vgl. Abschnitt I-2.3.1) und bietet einen großen Raum zur Optimierung an. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass für MoO<sub>3</sub> mit ähnlicher Morphologie und Elektrodenpräparation in der Literatur analoge Ergebnisse resultieren. So wird von MoO<sub>3</sub>-Partikeln berichtet, die eine Kapazität von etwa 200 mAh/g nach 15 Zyklen aufweisen.<sup>[13]</sup> Außerdem werden MoO<sub>3</sub>-Nanobänder mit Dimensionen von 150 nm Breite und 5-12 µm Länge beschrieben, deren Morphologie zu Kapazitäten im Bereich von 100-300 mAh/g mit auffallend hohen Anfangskapazitäten führt.<sup>[17,146,338]</sup> Entgegen diesen vergleichsweise niedrigen Kapazitäten kann für ein Kompositmaterial beruhend auf MoO<sub>3</sub>-Nanobändern und Graphen eine Kapazität von 869 mAh/g realisiert werden.<sup>[17]</sup> Auch andere Kompositmaterialien wie Nanopartikel auf Kohlenstoffnanoröhren<sup>[19]</sup> oder elektrogesponnene MoO<sub>3</sub>/C-Nanofasern<sup>[339]</sup> erzielen deutlich erhöhte Kapazitäten von ca. 1100 bzw. 623 mAh/g nach 100 Zyklen. Des Weiteren wird durch die Erzeugung einer Kohlenstoffhülle um MoO<sub>3</sub>-Nanobänder eine Steigerung der Kapazität von ungefähr 300 auf 1064 mAh/g nach 50 Zyklen beobachtet.<sup>[146]</sup> Somit können erst Kompositmaterialien bestehend aus MoO<sub>3</sub>-Nanomaterialien und einem Kohlenstoffmaterial die Kapazität des halbleitenden MoO<sub>3</sub> weiter in Richtung der theoretischen Kapazität steigern. Folglich sollte ein Kompositmaterial auf Basis der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit dem Ziel, ihre elektrochemische Leistungsfähigkeit signifikant zu verbessern, hergestellt und untersucht werden.

### **I-2.7.2 Darstellung und Charakterisierung des Molybdänoxid-Kohlenstoff-Kompositmaterials**

Zur Darstellung eines Molybdänoxid-Kohlenstoff-Kompositmaterials sowie der entsprechenden dreidimensionalen Elektrode zur Applikation als Anode in Li-Ionen-Batterien wurde das zur Herstellung des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials angewendete Verfahren eingesetzt. Infolgedessen wurden die MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit wässriger Saccharose-Lösung infiltriert, getrocknet und anschließend bei 450 °C für 10 Minuten unter Ar-Atmosphäre karbonisiert.

Die REM-Aufnahmen des MoO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials zeigen, analog zur REM-Untersuchung des WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterials, eine erfolgreiche Beschichtung der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen und die Erzeugung einer Kohlenstoffmatrix (Abbildung I-124). Dies geht zum einen aus dem Schrumpfen der angeordneten zusammenhängenden Architektur der MoO<sub>3</sub>-Nanodrähte hervor, das mit den Kapillarkräften beim Trocknen infiltrierter MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen zu erklären ist (Abbildung I-124 a)).<sup>[212]</sup> Zum anderen ist die Bildung der Kohlenstoffmatrix insbesondere anhand des Films, der zwischen den Spitzen der Nanodrähte entstanden ist, ersichtlich (Abbildung I-124 b)). Zudem weist

der erhöhte Durchmesser der nun bis zu 150 nm starken, 10-14  $\mu\text{m}$  langen und vorzugsorientierten Nanodrähte innerhalb des Kompositmaterials gegenüber den unbeschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähten ( $\sim 100$  nm) auf die erfolgreiche Beschichtung durch die Saccharose hin (Abbildung I-124 c), d)). Entgegen den Beobachtungen bei der Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte, ist eine morphologische Änderung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte durch die Beschichtung zu erkennen, die auf eine stärkere Segmentierung und mögliche Porosität der Nanodrahtstruktur schließen lässt (Abbildung I-124 d)).

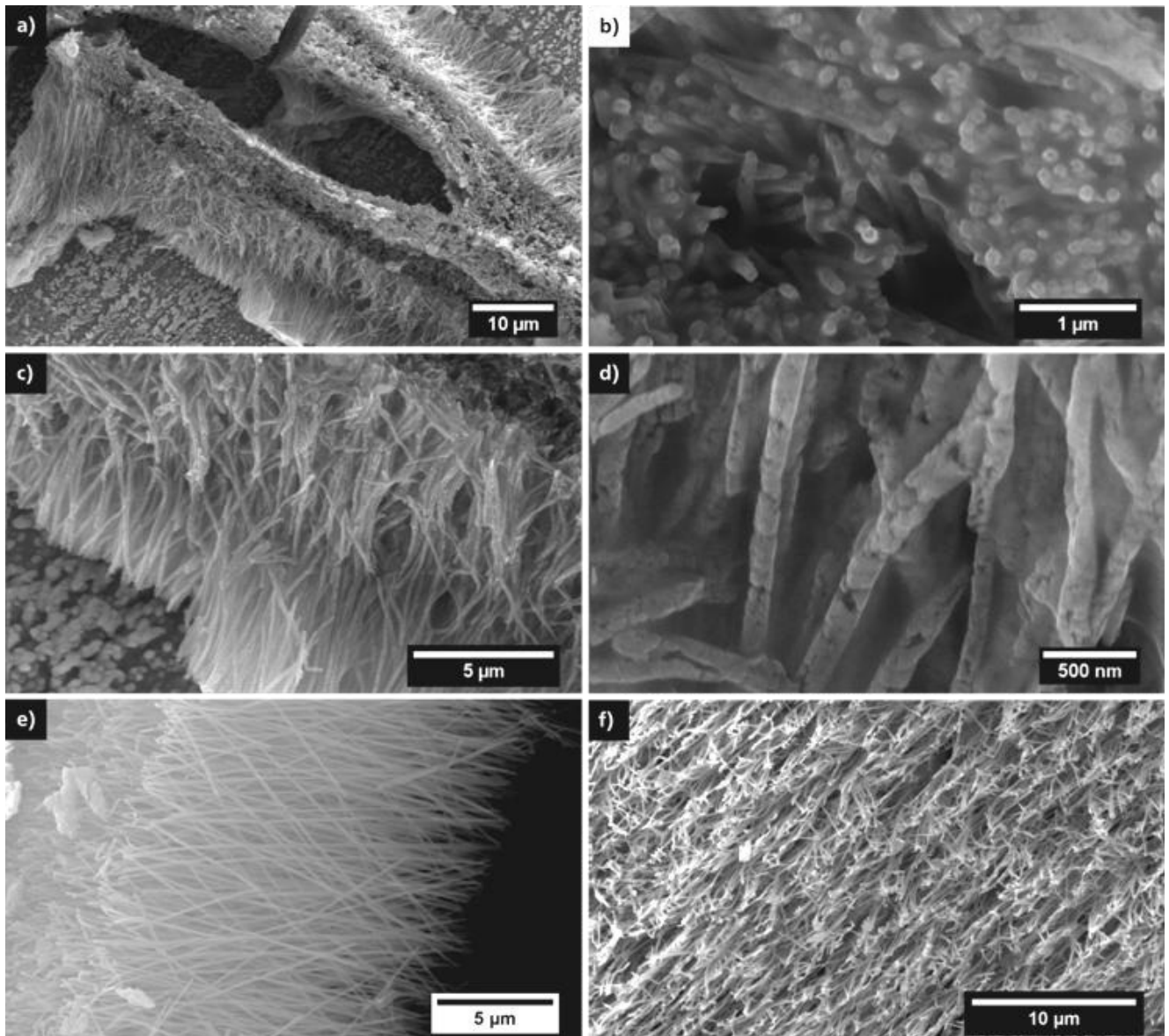


Abbildung I-124: REM-Aufnahmen des  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei unterschiedlichen Vergrößerungen (a-d)). Aufnahmen e) und f) veranschaulichen die nicht infiltrierten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen.

Die TEM-Aufnahmen einzelner Nanodrähte des  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials zeigen im Vergleich zu unbeschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähten einen um ca. 20 nm erhöhten Durchmesser von 120 nm (Abbildung I-125). Neben dieser Erhöhung des Durchmessers weist die amorphe Hülle der kristallinen Nanodrähte von ungefähr 5 nm auf die Beschichtung mit Kohlenstoff und damit die erfolgreiche Bildung des  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials hin (Abbildung I-125 c)).



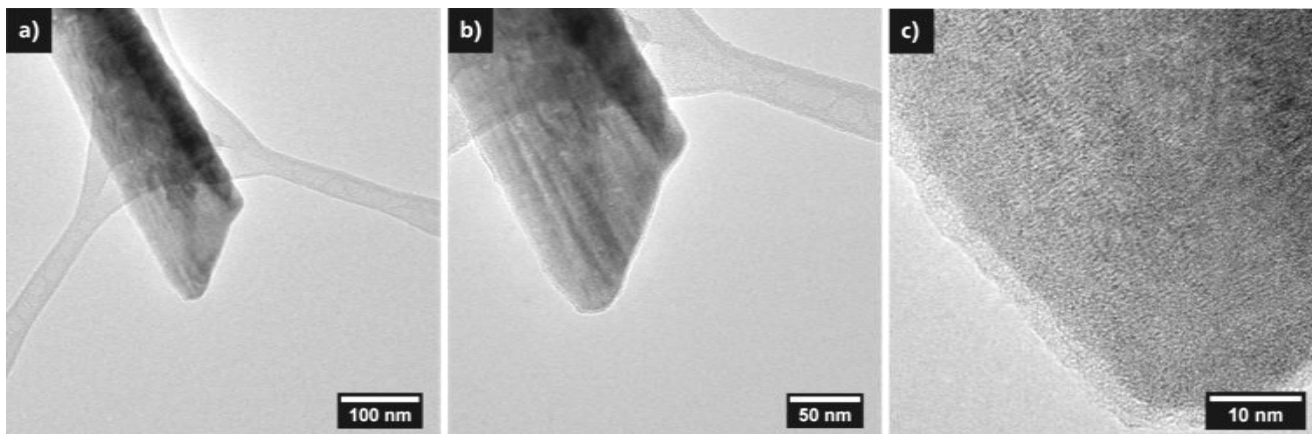


Abbildung I-125: TEM-Aufnahmen eines einzelnen Nanodrahts des  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials bei verschiedenen Vergrößerungen (a-c)).

Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses der Karbonisierung auf die mit Saccharose beschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen wurde das  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial mittels Mikro-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Verwendung der Mikro-Raman-Spektroskopie bot sich an, da sie zum einen die Analyse der präparierten Elektroden auf Basis des Kompositmaterials zum Einsatz in Li-Ionen-Zellen erlaubt. Zum anderen ermöglicht der Resonanz-Raman-Effekt, der bei der Raman-Spektroskopie von Molybdänoxiden zu beobachten ist, die Unterscheidung verschiedenster Molybdänoxide, wie  $\text{MoO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  sowie Suboxide  $\text{MoO}_{3-x}$ , beruhend auf den spezifischen Bandenpositionen ihrer Mo-O-Schwingungen.<sup>[340,341]</sup>

Folglich zeigt das Raman-Spektrum des  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials einerseits sowohl die Banden der Gitterschwingungen des kristallinen Materials unterhalb von  $190\text{ cm}^{-1}$  als auch die Deformationsschwingungen der O=Mo=O- sowie O-Mo-O-Bindungen bis zu einer Wellenzahl von etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung I-126). Andererseits sind die Banden der Valenzschwingungen oberhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die O-Mo-O- sowie Mo=O-Bindungen zuzuordnen sind.<sup>[334,335]</sup> Anhand der Literaturdaten kann neben der Zuweisung des Schwingungstyps auch die Zuordnung der Banden zum entsprechenden Molybdänoxid erfolgen.

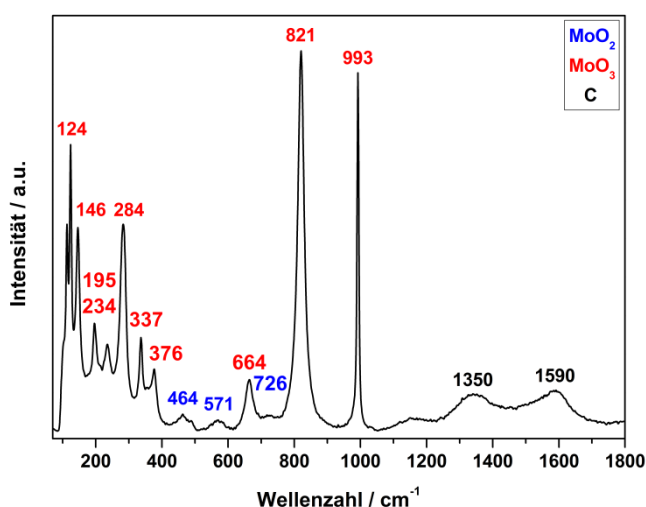


Abbildung I-126: Raman-Spektrum des  $\text{MoO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials, das aus der Karbonisierung der mit Saccharose beschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen hervorging. Neben den erwarteten Banden für  $\text{MoO}_3$  (rot) sind auch Banden für  $\text{MoO}_2$  zu erkennen (blau).



So sind die Banden unterhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  und bei Wellenzahlen von  $664$ ,  $821$  und  $993\text{ cm}^{-1}$   $\text{MoO}_3$  zuzuordnen und stimmen mit den Bandenpositionen der unbeschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen überein (Abbildung I-126, rot).<sup>[335,340,341]</sup> Demgegenüber können die Banden bei  $464$ ,  $571$  und  $726\text{ cm}^{-1}$ , die im Raman-Spektrum der unbeschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen nicht zu erkennen sind,  $\text{MoO}_2$  zugewiesen werden (Abbildung I-126, blau). Somit gibt das Raman-Spektrum des Kompositmaterials Hinweise auf die Entstehung eines Mischoxids oder die Koexistenz mehrerer Molybdänoxide, die aus der Karbonisierung der beschichteten  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen resultieren. Infolgedessen wird das entstandene Kompositmaterial im weiteren Verlauf der Arbeit als  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial bezeichnet. Des Weiteren sind bei höheren Wellenzahlen von  $1350$  und  $1590\text{ cm}^{-1}$  die Signale der D- und G-Bande für Kohlenstoff ersichtlich, die die Bildung des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials belegen. Im Vergleich zur bisher untersuchten karbonisierten Saccharose und dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial ist für das  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial ein Anstieg des  $I_D/I_G$ -Verhältnis von  $0,83$  auf  $0,92$  zu ermitteln, das jedoch weiterhin im aus der Literatur bekannten Bereich für karbonisierte Saccharose liegt.<sup>[251,258,259]</sup>

Die XPS-Analyse des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials zeigt prominent die Signale der Mo3d-, C1s-, O1s- sowie Cu2p-Rumpfniveaus, wobei das Kupfer-Signal auf die Präparation des Kompositmaterials auf Kupferfolie zurückzuführen ist (Abbildung I-127 a)).

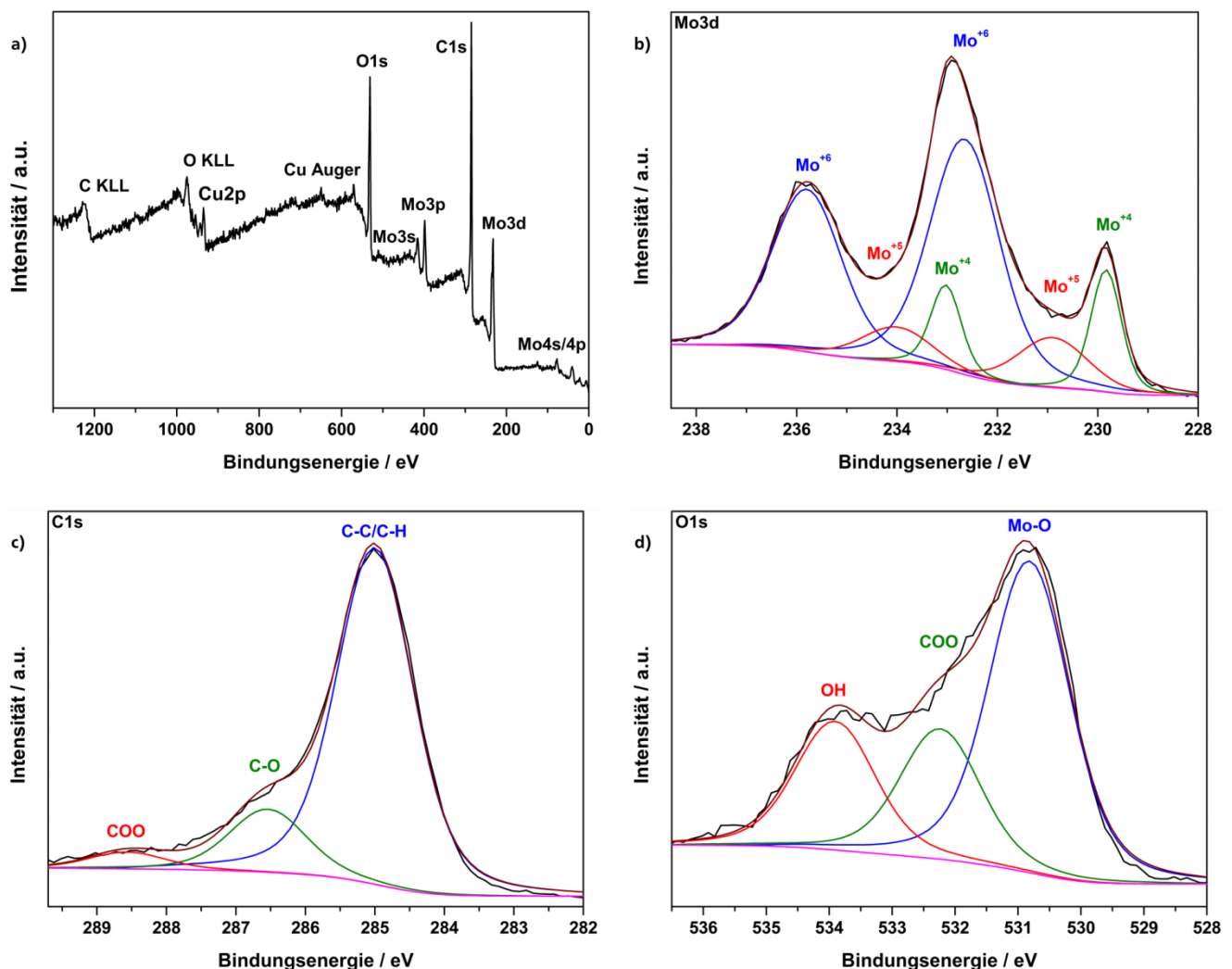


Abbildung I-127: XPS-Analyse des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials. a) zeigt das Übersichtsspektrum des untersuchten Materials. Anhand von b) bis d) sind die angepassten Spektren der Mo3d-, C1s- und O1s-Rumpfniveaus zu erkennen.

Das Mo3d-Rumpfniveauspektrum kann durch Voigt-Profile mit drei Spin-Bahn-Dubletts, deren Maxima nach der Kalibrierung auf Basis der Kohlenstoffreferenz (285 eV) bei Bindungsenergien von 232,7 und 235,9 eV, 231,0 und 234,2 eV bzw. 229,7 und 232,9 eV liegen, angepasst werden (Abbildung I-127 b)). Das Spin-Bahn-Dublett mit den Maxima bei Bindungsenergien von 232,7 und 235,9 eV kann den Mo3d<sub>5/2</sub>- und Mo3d<sub>3/2</sub>-Rumpfniveaus der Molybdänatome in der Oxidationsstufe +6 zugeordnet werden.<sup>[161,172,231]</sup> Das bei Bindungsenergien von 231,0 und 234,2 eV befindliche Spin-Bahn-Dublett lässt sich Mo<sup>+5</sup> zuweisen, was mit den Daten der zuvor untersuchten unbeschichteten MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen übereinstimmt. Im Gegensatz dazu sind den geringsten Bindungsenergien von 229,7 sowie 232,9 eV die Mo3d<sub>5/2</sub>- und Mo3d<sub>3/2</sub>-Rumpfniveaus von Mo<sup>+4</sup> zuzuordnen, die im Mo3d-Rumpfniveauspektrum der unbeschichteten MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen nicht beobachtet werden.<sup>[161,172,231]</sup> Folglich ist beim Kompositmaterial gegenüber den unbeschichteten MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen nicht mehr von einer Molybdänbronze (Mo<sup>+5</sup>) als einzige, geringe Nebenphase auszugehen, sondern auch von einem Anteil an MoO<sub>2</sub> (Mo<sup>+4</sup>). Die Anteile von Mo<sup>+5</sup> und Mo<sup>+4</sup> im MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterial lassen sich durch die Anpassung des Mo3d-Rumpfniveauspektrums insgesamt auf jeweils 15 % bestimmen, sodass 40 % MoO<sub>3</sub> im Kompositmaterial vorliegen sollten.<sup>[161,172,231]</sup>

Somit finden reduktive Prozesse bei der Karbonisierung der mit Saccharose beschichteten MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen statt, die die Oxidationsstufe des Molybdäns beeinflussen.<sup>[342–344]</sup> Die Auswertung des C1s-Rumpfniveauspektrums erfolgt durch die Anpassung der Messdaten mit drei Komponenten bei Bindungsenergien von 285,0, 286,5 sowie 288,6 eV, die C-C/C-H-Bindungen, C-O- sowie COO-Funktionalitäten zuzuordnen sind (Abbildung I-127 c)). Aufgrund des Signals der C-C-Bindungen im MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterial, das sich mit 285 eV zwischen den Signalen von Graphit (284,4 eV) und Diamant (~285,5 eV) befindet, ist eine Mischung aus sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-Hybridisierung anzunehmen.<sup>[262–264]</sup>

Weiterhin zeigt der Vergleich des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials mit der karbonisierten Saccharose und dem WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial, dass die Bindungsenergien der C-O- sowie COO-Funktionalitäten geringfügig abweichen, aber mit Werten aus der Literatur zu vergleichen sind.<sup>[345]</sup> Somit kann die Auswertung des C1s-Rumpfniveauspektrums auch auf die gegenseitige Beeinflussung zwischen der Saccharose und dem MoO<sub>3</sub> bzw. die reduktiven Prozessen bei der Karbonisierung hinweisen. Die Anpassung des O1s-Rumpfniveauspektrums resultiert in drei Signalen bei Bindungsenergien von 530,8, 532,2 und 533,9 eV, die sich Metall-Sauerstoff-Bindungen, Carboxyl- sowie Hydroxyl-Gruppen zuordnen lassen (Abbildung I-127 d)).<sup>[231,262,264]</sup>

Die elektrochemische Charakterisierung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterial mittels Cyclovoltammetrie ergibt ein Cyclovoltammogramm, das im ersten Zyklus des kathodischen Asts fünf Signale für Reduktionsprozesse bei Spannungen von 2,68, 2,26, 1,49, 1,13 sowie 0,15 V zeigt (Abbildung I-128). Demgegenüber befinden sich die Signale der Oxidationsprozesse im Rücklauf bei Spannungen von 1,25, 1,47, 1,72 sowie 2,46 V. Sowohl die Signale bei 2,68 und 2,26 V als auch das intensive Signal bei 0,15 V im kathodischen Ast des ersten Zyklus sind im zweiten Zyklus nicht mehr zu beobachten (Abbildung I-128 a)). Zudem kann eine Reduzierung und eine Verschiebung des Signals bei 1,13 V zu einer Spannung von 1,26 V registriert werden. Auch eine Verschiebung des Reduktionssignals bei 1,49 V zu einer höheren Spannung von 1,53 V sowie ein neues Signal bei 1,33 V sind zu erkennen. Entgegen der verschobenen und neuen Signale im kathodischen Ast des Cyclovoltammogramms sind im Bereich der Oxidationsprozesse des ersten und zweiten Zyklus keine Änderungen festzustellen. Mit steigender Zyklenzahl bleiben die Signalposition und -form der Redoxprozesse weitestgehend unverändert, sodass von einem stabilen Zyklisierungsverhalten des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials ausgegangen werden kann.

Die Zuordnung der Redoxsignale im Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials erfolgt als erstes mit Hilfe der für die karbonisierte Saccharose ermittelten Redoxpaare (Abschnitt I-2.4.1), die bei Spannungen von ca. 0,2 sowie 1,1 V bzw. 1,5 V liegen und auch im Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials beobachtet werden können (Abbildung I-128 a)). Folglich ist die Reduzierung der Signalintensität dieser Redoxprozesse vom ersten auf den zweiten Zyklus unter anderem auf die Bildung der SEI zurückzuführen. Die weitere Zuordnung der Redoxsignale des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials ergibt sich anhand von Literatur- und Messdaten für  $\text{MoO}_3$ , für welches grundsätzlich Signale bei Spannungen von etwa 2,2 und 2,7 V im kathodischen und bei 2,5 V im anodischen Ast sowie unterhalb von 0,5 V erhalten werden (Abbildung I-128 a)).<sup>[17,148–150]</sup> Demnach können die Signale im Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials bei 2,26 und 2,46 V einem Redoxprozess zugewiesen werden, der aus der (De-)Interkalation der Li-Ionen in die bzw. aus den Zwischenschichten der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten resultiert. Im Gegensatz dazu ist das Signal bei 2,68 V im kathodischen Ast mit der irreversiblen Einlagerung von Li-Ionen in die Hohlräume der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten des  $\text{MoO}_3$ -Kristallgitters, die eine strukturelle Umformung des orthorhombischen  $\text{MoO}_3$  verursachen kann, zu erklären (vgl. Abbildung I-122).<sup>[149,150]</sup> Unterhalb von 0,5 V finden Redoxprozesse basierend auf der Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  zu Mo und  $\text{Li}_2\text{O}$  statt.<sup>[15,17,19]</sup> Die weiteren Signale im Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials bei Spannungen von 1,26, 1,33 und 1,53 V im kathodischen sowie bei 1,46 und 1,73 V im anodischen Ast der ersten Zyklen können nicht auf die  $\text{MoO}_3$ - und Kohlenstoffkomponente zurückgeführt werden.

Aufgrund der Ergebnisse der Raman-Spektroskopie und XPS-Analyse, die innerhalb des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials Molybdänate in der Oxidationsstufe +4 nachweisen konnten, wurde das Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials mit Literaturdaten von  $\text{MoO}_2$  verglichen (Abbildung I-128 b)).<sup>[175,176,346]</sup>

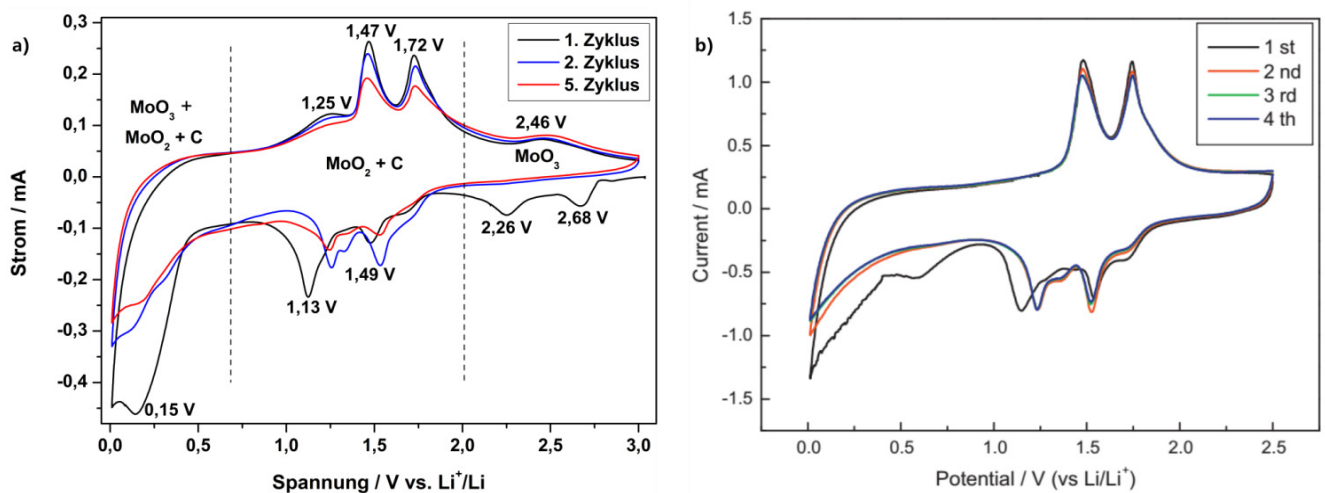


Abbildung I-128: Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials im Bereich von 0,01-3 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200  $\mu\text{V/s}$  (a)). Durch den Vergleich mit den zuvor erhaltenen Daten der karbonisierten Saccharose und den  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen sowie eines  $\text{MoO}_2$ -Graphen-Nanokomposites (b))<sup>[176]</sup> ist die Zuordnung der Redoxsignale möglich.

Für  $\text{MoO}_2$  werden zwei Redoxpaare bei Spannungen von 1,13/1,45 V sowie 1,4/1,75 V in der Literatur beschrieben, deren Positionen sich vom ersten zum zweiten Zyklus zu höheren Spannungen verschieben.<sup>[175,176,346]</sup> Zurückzuführen sind diese Redoxpaare auf die (De-)Interkalation von Li-Ionen in  $\text{MoO}_2$  zu  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  (und umgekehrt) sowie der damit einhergehenden reversiblen Umwandlung der monokli-

nen in eine orthorhombische und erneut eine monokline Phase des  $\text{MoO}_2$ -Wirtsgitters (vgl. Abschnitt I-1.1.4).<sup>[165,175,176,346]</sup> Des Weiteren wird die Aufspaltung der Reduktionssignale, die mit der Bildung von Zwischenphasen zu erklären und anhand von Schultern geringer Signalintensität bei ca. 1,4 V sowie 1,7 V im kathodischen Ast erkennbar ist, beobachtet.<sup>[175,176,346]</sup> Folglich stimmen die Position und Form der Redoxsignale des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials sehr gut mit den Literaturdaten überein, sodass auch die Zuordnung des  $\text{MoO}_2$  erfolgen kann. Somit ist einerseits davon auszugehen, dass sich das  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial, basierend auf dessen Charakterisierung mittels CV, aus Kohlenstoff,  $\text{MoO}_2$  sowie  $\text{MoO}_3$  zusammensetzt. Durch diese Zusammensetzung des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials ließe sich unter anderem das intensive Signal der SEI-Bildung bei einer Spannung von 1,13 V erklären, das aus der Überlagerung von  $\text{MoO}_2$  und Kohlenstoff resultieren kann. Gleiches gilt für die Signale unterhalb einer Spannung von 0,5 V, welche sich aus einem additiven Effekt der Signale der Molybdänoxide und des Kohlenstoffs ergeben. Andererseits könnte es neben der Koexistenz der verschiedenen Molybdänoxide zu einer Umwandlung des  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_2$  im Verlauf der Zyklisierung kommen. Diese Umwandlung wird von Jung *et al.* beschrieben, deren synthetisiertes substöchiometrisches  $\text{MoO}_3$  nach der Konversionsreaktion und Reduktion zu Mo sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  nur noch zu  $\text{MoO}_2/\text{Li}_2\text{O}$  oxidiert werden kann und dadurch keine Bildung von  $\text{MoO}_3$  mehr eintritt.<sup>[13]</sup> Insgesamt deutet das Cyclovoltammogramm des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials, aufgrund der geringen Spannungsdifferenzen der Redoxpaare bei 1,25/1,45 V bzw. 1,53/1,73 V von 0,2 V, auf ein ausgezeichnetes Zyklisierungsverhalten hin.<sup>[176,346]</sup> Anhand der ersten Entladekurve des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials lassen sich drei Plateaus bei Spannungen von ca. 2,1, 1,5 sowie 1,2 V erkennen, von denen das Plateau bei 2,1 V auf die Li-Interkalation in die Zwischenschichten der  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten des  $\text{MoO}_3$  zurückzuführen ist (Abbildung I-129).<sup>[149,150]</sup> Demgegenüber resultieren die Plateaus bei Spannungen von 1,5 und 1,2 V aus der Interkalation der Li-Ionen in das  $\text{MoO}_2$ -Wirtsgitter, sodass sich durch mehrere Phasenumwandlungen ausgehend vom monoklinen Kristallsystem über ein orthorhombisches Kristallsystem schließlich monoklines  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  bildet.<sup>[162,165,174,176,346]</sup> Im Anschluss an diese Plateaus sinkt die Spannung unterhalb von 1 V bei der Entladung langsam ab, wodurch eine Anfangskapazität von 1101 mAh/g resultiert.

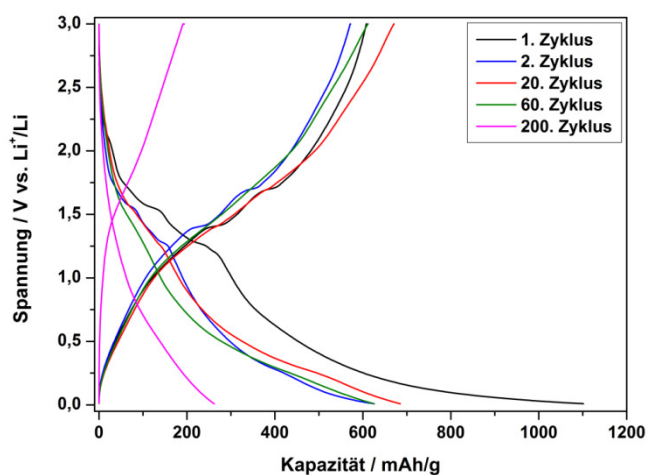


Abbildung I-129: Entlade-Ladekurven des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials bei einer C-Rate von C/20 bezogen auf die theoretische Kapazität von  $\text{MoO}_3$  mit 1117 mAh/g.

Dieser Kurvenverlauf kann sich zum einen durch die Zersetzung des Elektrolyten, die Bildung der SEI, die Bindung von Li-Ionen durch den Kohlenstoff sowie die Konversionsreaktion des  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und Mo erklären lassen.<sup>[13,68,79,162,174,346]</sup> Zum anderen ergaben Untersuchungen an  $\text{MoO}_2$ -Nanostäben,

dass für  $\text{MoO}_2$  neben der üblich postulierten Interkalation von Li-Ionen zu  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  bei etwa 1,5 und 1,2 V auch eine Konversionsreaktion unterhalb von 1 V auftreten kann (Tabelle I-20).<sup>[162]</sup>

Tabelle I-20: Zuordnung der Redoxprozesse des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials basierend auf der elektrochemischen Charakterisierung mittels CV und GCPL.<sup>[13,15,17,19,162,167,168,176]</sup>

Redoxprozess / Ast / Halbzyklus	Spannungsbereich / V	Zuordnung der Redoxprozesse
Reduktion / kathodisch / Entladung	> 1,7	Irreversible Einlagerung von Li-Ionen in die $\text{MoO}_6$ - Oktaeder-Schichten + Interkalation von Li-Ionen in die Zwischenschichten der $\text{MoO}_6$ -Oktaeder-Schichten des $\text{MoO}_3$ ; Bildung von $\text{Li}_x\text{MoO}_3$
Reduktion / kathodisch / Entladung	1,5 - 1	Bindung von $\text{Li}^+$ an die Kohlenstoff-Oberfläche; Interkalation von $\text{Li}^+$ in $\text{MoO}_2$ zu $\text{Li}_x\text{MoO}_2$
Reduktion / kathodisch / Entladung	< 1	Ausbildung der SEI; Reversible Bindung der Li-Ionen an Graphenschichten; Konversionsreaktion von $\text{Li}_x\text{MoO}_3 + \text{Li}_x\text{MoO}_2$ zu $\text{Mo}^0 + \text{Li}_2\text{O}$
Oxidation / Anodisch / Ladung	< 1	Freisetzung des gebundenen $\text{Li}^+$ von den Graphenschichten; Bildung von $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ aus $\text{Mo}^0$ und $\text{Li}_2\text{O}$
Oxidation / Anodisch / Ladung	> 1	Freisetzung des $\text{Li}^+$ aus möglichen $\text{Li}\cdots\text{C}\cdots\text{H}$ -Bindungen und Kavitäten des Kohlenstoffmaterials; Bildung von $\text{MoO}_2$ aus $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ durch Deinterkalation

So zeigte sich bei der Untersuchung dieser  $\text{MoO}_2$ -Nanostäbe, dass  $\text{MoO}_2$  mit Li-Ionen anfangs überwiegend zu  $\text{Li}_{0,98}\text{MoO}_2$  als Zwischenphase reagiert, wohingegen kaum Konversionsreaktionen zu amorphem Mo und  $\text{Li}_2\text{O}$  stattfinden. Mit steigender Zyklenzahl und schrittweise zunehmender Amorphisierung des Materials reagiert immer mehr des anfangs über den Mechanismus der Interkalation gebildeten  $\text{Li}_{0,98}\text{MoO}_2$  zu metallischem Mo und  $\text{Li}_2\text{O}$ , infolgedessen sich die Anzahl der Konversionsreaktionen im Verlauf der Zyklisierung erhöhen kann.<sup>[162]</sup> Analog zum Verlauf der ersten Entladekurve des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials, erfolgt beim Ladevorgang bis zu den Plateaus bei Spannungen von 1,4 und 1,7 V, die Oxidation des Mo und  $\text{Li}_2\text{O}$  zu  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  sowie die Freisetzung der Li-Ionen aus dem Kohlenstoff.<sup>[13,79,347]</sup> Im Gegensatz dazu gehen die Plateaus bei 1,4 und 1,7 V aus den reversiblen strukturellen Umwandlungen von  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  zu  $\text{MoO}_2$  hervor (Abbildung I-129, Tabelle I-20).<sup>[162,165,174,176,346]</sup> Im zweiten Zyklus, der gegenüber zu Zyklus 1 eine um 43 % reduzierte Entladekapazität von 625 mAh/g ergibt, ist das Plateau des  $\text{MoO}_3$  nicht mehr zu erkennen. Demgegenüber sind die charakteristischen Plateaus für die Umwandlung von  $\text{MoO}_2$  zu  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  und umgekehrt ersichtlich, die sich bei Spannungen von etwa 1,5 und 1,2 V bei der Entladung sowie 1,4 und 1,7 V für die Ladung der Li-Ionen-Zelle befinden.<sup>[162,165,174,176,346]</sup> Die Anzahl der Redoxprozesse, die unterhalb einer Spannung von 1 V stattfinden und die z. B. auf die Konversionsreaktion zurückgeführt werden können, sind im Vergleich zum ersten Zyklus deutlich reduziert, womit auch die geringere Entladekapazität zu erklären ist.



Aus diesen Beobachtungen resultierend, sollte eine Zersetzung des  $\text{MoO}_3$  im  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial bereits innerhalb der ersten Zyklen durch dessen Konversionsreaktion zu  $\text{Mo}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  anzunehmen sein.<sup>[13]</sup> Wie von Jung *et al.* beschrieben, kann die Oxidation des  $\text{Mo}$  zu  $\text{MoO}_3$  im Fall von Suboxiden  $\text{MoO}_{3-x}$  unvollständig erfolgen, sodass im Verlauf der Zyklisierung von einer Umwandlung des  $\text{MoO}_3$  in  $\text{MoO}_2$  auszugehen ist.<sup>[13]</sup> Das aus dieser Umwandlung entstehende  $\text{MoO}_2$  könnte anfangs nur nach dem Mechanismus der (De-)Interkalation reagieren, was die Anzahl der Konversionsreaktionen reduziert und die Kapazität verringern kann (Abbildung I-129/Abbildung I-130).

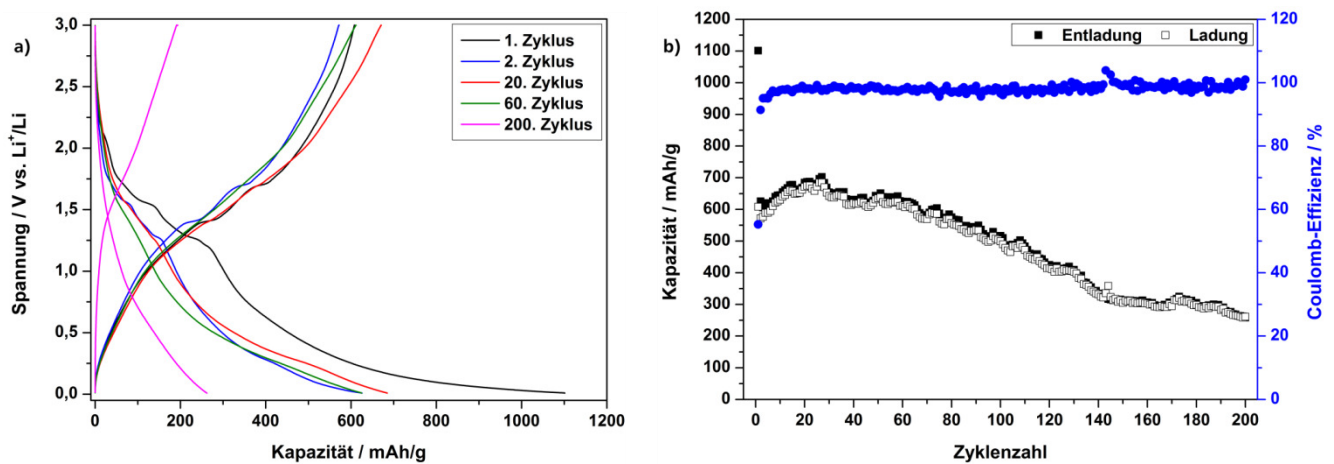


Abbildung I-130: Gegenüberstellung der Entlade-Ladekurven (a)) und des Kapazitätsverlaufs des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials mit voranschreitender Zyklenzahl bei einer konstanten C-Rate von C/20 (b)).

Nach dieser anfänglichen Kapazitätsverringern ist das Ansteigen der Kapazität bei höherer Zyklenzahl, das einer mehrfach beobachteten Charakteristik des  $\text{MoO}_2$  entspricht, zu registrieren (Abbildung I-130 a) und b)).<sup>[174,176]</sup> Dieser Aktivierungsprozess des  $\text{MoO}_2$  kann der Verringerung der Kristallinität bzw. der Entstehung amorpher Strukturen zugewiesen werden, durch die der Zugang für Li-Ionen in das  $\text{MoO}_2$  vereinfacht wird, sich die Kinetik der Li-Diffusion verbessern und sich damit einhergehend die Kapazität der Li-Ionen-Zelle erhöhen soll.<sup>[162,174,176]</sup> Zudem führen die steigende Amorphie des  $\text{MoO}_2$  und die verbesserte Diffusion der Li-Ionen nach Guo *et al.* zu einer erleichterten Konversionsreaktion des  $\text{MoO}_2$ . Hierdurch kann mit voranschreitender Zyklenzahl ein größerer Teil des  $\text{MoO}_2$  zu metallischem  $\text{Mo}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  reagieren, wodurch sich die Kapazität der Li-Ionen-Zelle weiter erhöht anstatt durch die Bildung von  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  infolge der Li-(De-)Interkalation zu stagnieren.<sup>[162]</sup> Explizit sollte sich der Aktivierungsprozess und die erleichterte Konversionsreaktion im Falle des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials durch die immer schwieriger zu erkennenden Plateaus der Entlade-Ladekurven für die reversible Umwandlung von  $\text{MoO}_2$  und  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  im Bereich von 1,2-1,7 V bei höheren Zyklenzahlen zeigen (Abbildung I-130 a)). Gleichzeitig steigt die Entladekapazität bis ca. zum 20. Zyklus auf 685 mAh/g an, was weitestgehend durch den Kurvenabschnitt unterhalb von 1 V bei der Entladung und daher mit der Konversionsreaktion zu erklären ist.<sup>[13,162,174,176]</sup> Dementsprechend scheint die Kapazität des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials mit voranschreitender Zyklenzahl nicht durch die (De-)Interkalation der Li-Ionen, sondern die Konversionsreaktion geprägt zu werden.

Anhand des Kapazitätsverlaufs mit steigender Zyklenzahl bei einer C-Rate von C/20 ist zum einen der Einfluss der irreversiblen Prozesse, wie der Bildung der SEI, innerhalb der ersten Zyklen zu erkennen (Abbildung I-131). Zum anderen zeigt sich der deutliche Aktivierungsprozess des  $\text{MoO}_2$  bis etwa zum 20. Zyklus, da die Entladekapazität vom 3. Zyklus mit 606 mAh/g um 13 % auf 685 mAh/g im

20. Zyklus ansteigt (Abbildung I-131 a)). Ab diesem Zyklus bleibt die Entladekapazität für ungefähr 10 Zyklen konstant, sinkt dann bis zum 40. Zyklus auf 631 mAh/g (7 %) ab und hält bis zum 60. Zyklus ihr Niveau (Abbildung I-131 a)). Im Anschluss ist eine kontinuierliche, nahezu lineare Verringerung der Kapazität mit durchschnittlich 3,6 mAh/g (0,8 %) pro Zyklus zu beobachten, die ca. im 145. Zyklus mit einer Entladekapazität von 315 mAh/g endet (Abbildung I-131 a)). Ein ähnlicher Kapazitätsverlust war in dieser Arbeit bereits für das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial ermittelbar, konnte auf die Konversionsreaktion und die Verringerung der Kristallinität der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zurückgeführt werden und ist auch für andere Übergangsmetalloxide, wie  $\text{CoO}$ , bekannt.<sup>[12,162,177]</sup> Infolgedessen sollte auch die stetige Abnahme der Kapazität des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials ab dem 60. Zyklus mit der Konversionsreaktion von  $\text{MoO}_2$  zu  $\text{Mo}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  zu erklären sein. Diese Interpretation unterstützt wiederum die Ergebnisse von Guo *et al.*, die die kontinuierliche Zersetzung des  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$ , die Reduzierung der (De-)Interkalation von Li-Ionen und vermehrte Konversionsprozesse mit steigender Zyklenzahl beschreiben.<sup>[162]</sup>

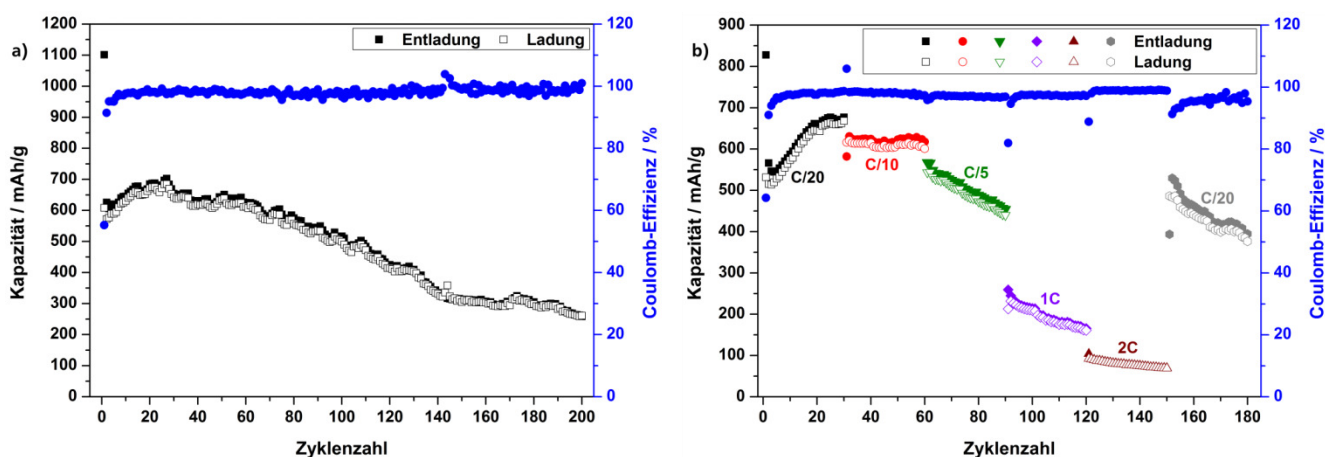


Abbildung I-131: Vergleich des Kapazitätsverlaufs des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials mit voranschreitender Zyklenzahl bei einer konstanten C-Rate von C/20 (a)) und bei variierender C-Rate (b)).

Wird das  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial bei C-Raten von C/20, C/10, C/5, 1C und 2C zyklisiert, ist innerhalb der ersten 30 Zyklen bei einer C-Rate von C/20 der Aktivierungsprozess des  $\text{MoO}_2$  zu erkennen, sodass die Entladekapazität von 566 mAh/g im zweiten Zyklus, um 20 % auf 677 mAh/g nach 30 Zyklen steigt (Abbildung I-131). Bei Erhöhung der C-Rate zwischen dem 30. und 60. Zyklus auf C/10, ist zum einen die erwartete Verringerung der Kapazität, resultierend aus der Überspannung der Li-Ionen-Zelle, zu beobachten (Abbildung I-131 b)).<sup>[123,124]</sup> Zum anderen zeigt sich durch den konstanten Verlauf der Kapazität, um einen durchschnittlichen Wert von 622 mAh/g und einer Coulomb-Effizienz von über 98 %, das hervorragende Zyklisierungsverhalten des  $\text{MoO}_2$  basierend auf dessen reversiblen Interaktionen mit Li-Ionen.<sup>[162,174,176]</sup> Ab dem 60. Zyklus und in Übereinstimmung mit der Zyklisierung bei einer konstanten C-Rate von C/20, ist die sofort eintretende, nahezu lineare Verringerung der Kapazität basierend auf der Konversionsreaktion zu registrieren. Dies wird durch die Erhöhung der C-Rate auf C/5 noch deutlicher, sodass die Entladekapazität zwischen dem 60. und 90. Zyklus um 163 mAh/g (23 %) auf 454 mAh/g sinkt (Abbildung I-131 b), Tabelle I-21). Wird die C-Rate auf 1C bzw. 2C gesteigert, ergeben sich durchschnittliche Entladekapazität von 198 und 80 mAh/g, wohingegen die Reduzierung der C-Rate auf erneut C/20 zu einer Entladekapazität von 530 mAh/g führt. Bei dieser C-Rate verringert sich die Entladekapazität, ähnlich zur C-Rate von C/5, mit etwa 5 mAh/g ( $\sim 1$  %) pro Zyklus um 25 % auf 395 mAh/g nach 180 Zyklen (Abbildung I-131 b), graue Daten). Dem-

entsprechend ist bei der Rückkehr zu einer C-Rate von C/20 nicht mehr die ursprüngliche Kapazität der am Anfang erfolgten Zyklisierung bei C/20 zu erreichen (Abbildung I-131 b), Tabelle I-21). Vielmehr befindet sich die Kapazität nach 180 Zyklen etwas unter dem Niveau der Kapazität bei einer C-Rate von C/5. Somit wird durch die Zyklisierung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials bei verschiedenen C-Raten nochmals die Änderung des Reaktionsmechanismus von MoO<sub>2</sub> und Li-Ionen von der (De-)Interkalation zur Konversionsreaktion und damit die voranschreitende Umwandlung des Li<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub> zu Mo und Li<sub>2</sub>O widerspiegelt, da der kontinuierliche Kapazitätsverlust durch die Konversionsreaktion ersichtlich wird.<sup>[162]</sup> Des Weiteren ist analog zum WO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterial festzuhalten, dass die Kapazitäten bei der Verwendung höherer C-Raten gegenüber konstanten und niedrigen C-Raten am Ende der Zyklisierung größer sind. Dies sollte sich durch die geringere Zersetzung sowie Amorphie des Aktivmaterials, der reduzierten Eindringtiefe der Li-Ionen in das Aktivmaterial und damit der verringerten Möglichkeiten zur Interkation mit Li-Ionen bei erhöhten C-Raten erklären lassen.<sup>[12,278]</sup>

Tabelle I-21: Übersicht einiger Entladekapazitäten des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials abhängig von Zyklenzahl und C-Rate.

C-Rate	Zyklenzahl	Entladekapazität <sub>Zyklus</sub> / mAh/g
C/20 (konstant)	1-200	1101 <sub>1</sub> ; 625 <sub>2</sub> ; 654 <sub>30</sub> ; 625 <sub>60</sub> ; 312 <sub>152</sub> ; 259 <sub>200</sub>
C/20	1-30	828 <sub>1</sub> ; 566 <sub>2</sub> ; 677 <sub>30</sub>
C/10	31-60	582 <sub>31</sub> ; 617 <sub>60</sub>
C/5	61-90	567 <sub>61</sub> ; 454 <sub>90</sub>
1C	91-120	259 <sub>91</sub> ; 166 <sub>120</sub>
2C	121-150	104 <sub>121</sub> ; 70 <sub>150</sub>
C/20	151-180	530 <sub>152</sub> ; 395 <sub>180</sub>

Die erste Einordnung der elektrochemischen Leistung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials erfolgt durch den Vergleich mit den MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen, durch den der enorme positive Effekt der Kohlenstoffbeschichtung auf die Kapazität der Li-Ionen-Zelle verdeutlicht wird (Tabelle I-22). Zwar weisen die MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit 631 mAh/g im zweiten Zyklus eine leicht höhere Entladekapazität als das MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterial auf, jedoch sinkt ihre Kapazität sehr schnell ab. Infolgedessen resultiert für die MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen nach 20 Zyklen eine Entladekapazität von 201 mAh/g, die 685 mAh/g des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials gegenübersteht, sodass sich ein Unterschied von 240 % ergibt. Aufgrund des konstanten Zyklisierungsverhaltens der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen verringert sich diese Differenz und die Kapazitäten beider Materialien nähern sich gegen Ende der 200 Zyklen an. Dementsprechend werden Kapazitäten von 183 sowie 259 mAh/g für die MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen bzw. das MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterial erhalten, was die Differenz der Kapazitäten auf 40 % reduziert. Der bisher beachtliche Leistungsgewinn durch die Erzeugung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials wird nochmals verdeutlicht, wenn die Umwandlung der MoO<sub>3</sub>-Nanodrähte im Kompositmaterial zu MoO<sub>2</sub> berücksichtigt wird. Hierdurch vermindert sich die theoretisch erreichbare Kapazität von 1117 mAh/g für MoO<sub>3</sub> auf 838 mAh/g für MoO<sub>2</sub>.<sup>[13,162,338]</sup> Werden die erhaltenen Kapazitäten des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials im Bereich von 600-680 mAh/g bis zum 60. Zyklus hingegen mit der theoretischen Kapazität von MoO<sub>2</sub> verglichen, scheint die Leistung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials anfangs eher moderat. Wird jedoch der Massenanteil des Kohlenstoffs im MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials, der etwa 20 Gewichtsprozent entspricht und elektrochemisch kaum aktiv ist, zur Berechnung der Kapazität vernachlässigt, ergeben sich Entladekapazitäten im Bereich von 750-

850 mAh/g. Folglich kann die theoretische Kapazität des MoO<sub>2</sub> von 838 mAh/g durch die Kohlenstoffbeschichtung der MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen bzw. die Herstellung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials erreicht bzw. sogar leicht übertroffen werden.<sup>[13,162]</sup> Ferner kann die Leistung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials mit MoO<sub>2</sub>-Nanomaterialien aus der Literatur verglichen werden, in der beispielsweise hierarchisch aufgebaute MoO<sub>2</sub>-Monolithe beschrieben sind, die eine Kapazität von 719 mAh/g nach 20 Zyklen erreichen (Tabelle I-22).<sup>[174]</sup> Im Gegensatz dazu sind MoO<sub>2</sub>-Nanostäbe beschrieben, die eine Entladekapazität von bis zu 830 mAh/g bei einer C-Rate von C/20 nach 29 Zyklen erzielen.<sup>[162]</sup>

Tabelle I-22: Übersicht der Entladekapazitäten verschiedener Nanomaterialien auf Basis von MoO<sub>2</sub> und MoO<sub>3</sub>.

Material	Entladekapazität <sub>Zyklus</sub> / mAh/g
MoO <sub>3</sub> -Nanodrahtarchitekturen	1244 <sub>1</sub> ; 639 <sub>2</sub> ; 201 <sub>20</sub> ; 187 <sub>30</sub> ; 172 <sub>60</sub> ; 183 <sub>200</sub>
MoO <sub>x</sub> /C-Kompositmaterial	1101 <sub>1</sub> ; 626 <sub>2</sub> ; 685 <sub>20</sub> ; 654 <sub>30</sub> ; 625 <sub>60</sub> ; 259 <sub>200</sub>
MoO <sub>x</sub> /C-Kompositmaterial	1376 <sub>1</sub> ; 783 <sub>2</sub> ; 856 <sub>20</sub> ; 818 <sub>30</sub> ; 781 <sub>60</sub> ; 324 <sub>200</sub> (berechnet ohne Kohlenstoff)
MoO <sub>2</sub> -Partikel <sup>[174]</sup>	~500 <sub>1</sub> ; ~315 <sub>2-20</sub>
MoO <sub>2</sub> -Monolithe <sup>[174]</sup>	587 <sub>1</sub> ; 719 <sub>20</sub>
MoO <sub>2</sub> -Nanostäbe <sup>[162]</sup>	775 <sub>1</sub> ; ~550 <sub>2</sub> ; 830 <sub>29</sub>
MoO <sub>2</sub> -Nanobänder <sup>[175]</sup>	1279 <sub>1</sub> ; 880 <sub>2</sub> ; 607 <sub>30</sub>
MoO <sub>2</sub> /Graphen-Komposit <sup>[176]</sup> Graphen (alleine)	647,6 <sub>1</sub> ; 529,6 <sub>2</sub> ; 627 <sub>20</sub> ; 1037 <sub>60</sub> ~250-300 <sub>1-60</sub>
MoO <sub>2</sub> /Graphenoxid <sup>[173]</sup> MoO <sub>2</sub> (alleine)	1205 <sub>1</sub> ; 926 <sub>2</sub> ; 760 <sub>20</sub> ; 726 <sub>30</sub> ~350-300 <sub>2-27</sub>
MoO <sub>2</sub> /OMC <sup>[166]</sup> OMC (alleine)	1278 <sub>1</sub> ; 781 <sub>2</sub> ; 680 <sub>10</sub> ; 668 <sub>50</sub> ~900-400 <sub>2-50</sub>
MoO <sub>3-x</sub> /CNT-Komposit <sup>[172]</sup> CNTs (alleine)	1037 <sub>1</sub> ; ~700 <sub>2</sub> ; 501 <sub>6</sub> ; 421 <sub>100</sub> 270 <sub>100</sub>
Angeordnete MoO <sub>3-x</sub> -Nanofasern <sup>[153]</sup>	770 <sub>1</sub> ; 635 <sub>2</sub> ; 630 <sub>20</sub>

Des Weiteren werden zur Erhöhung der Kapazität von MoO<sub>2</sub>-Materialien häufig Kompositmaterialien erzeugt, sodass z. B. die Beschichtung von MoO<sub>2</sub>-Nanobändern mit Kohlenstoff zu einer Entladekapazität von 617 mAh/g nach 30 Zyklen bei einer Stromdichte 100 mA/g führen kann.<sup>[175]</sup> Neben dieser Art der Optimierung wird auch die Kombination von MoO<sub>2</sub> und Kohlenstoffmaterialien untersucht, wodurch unter anderem Kompositmaterialien aus MoO<sub>2</sub> und Graphen<sup>[176]</sup>, Graphenoxid<sup>[173]</sup> oder geordnetem mesoporösem Kohlenstoff (OMC)<sup>[166]</sup> resultieren (Tabelle I-22). Die Kapazitäten, die aus solchen Kompositmaterialien erhalten werden, sind meist beachtlich und betragen bei vergleichbaren C-Raten für MoO<sub>2</sub>/Graphen 1037 mAh/g nach 60 Zyklen<sup>[176]</sup>, für MoO<sub>2</sub>/Graphenoxid 726 mAh/g nach 30 Zyklen<sup>[173]</sup> und für MoO<sub>2</sub>/OMC 668 mAh/g nach 50 Zyklen<sup>[166]</sup>. Jedoch basieren die Kapazitäten dieser Kompositmaterialien, entgegen des in dieser Arbeit dargestellten MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials, zumeist auf einem additiven Effekt der Kapazitäten der einzelnen Komponenten. Demzufolge liegt die Kapazität von Graphen z. B. bei ungefähr 300 mAh/g nach 60 Zyklen<sup>[176]</sup> und die des geordneten mesoporösen Kohlenstoffs bei 404 mAh/g nach 50 Zyklen<sup>[166]</sup>, sodass die Kapazität des eigentlichen Aktivmaterials MoO<sub>2</sub> bei etwa 700 mAh/g bzw. 300 mAh/g liegt (Tabelle I-22).

Somit befindet sich Kapazität des dargestellten  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials im Bereich von 750-850 mAh/g innerhalb der ersten 60 Zyklen mindestens auf dem Niveau der  $\text{MoO}_2$ -Materialien aus der Literatur. Des Weiteren zeigt der Literaturvergleich, dass das Zyklierungsverhalten der  $\text{MoO}_2$ -Materialien bei Zyklenzahlen größer 60 eher selten untersucht wurde, sodass die in dieser Arbeit beobachtete Verringerung der Kapazität wenig beschrieben ist. Aus diesem Grund erfolgte die Untersuchung zyklisierter Elektroden, um den Einfluss der Zyklierung auf die Struktur des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials zu analysieren.

Anhand der REM-Aufnahmen des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials, das bei einer C-Rate von C/20 zyklisiert wurde, ist die Änderung der Struktur nach der Zyklierung deutlich zu beobachten (Abbildung I-132). Zwar ist die prinzipiell dreidimensionale Anordnung des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials weiterhin gegeben, jedoch sind keine definierten Nanodrahtstrukturen mehr erkennbar (Abbildung I-132 a), b)). Vielmehr scheint das  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial inzwischen aus partikulären Strukturen mit einer Größe von etwa 200 nm aufgebaut zu sein, die sich vor allem an der Oberfläche des Kompositmaterials zeigen (Abbildung I-132 b), c)).

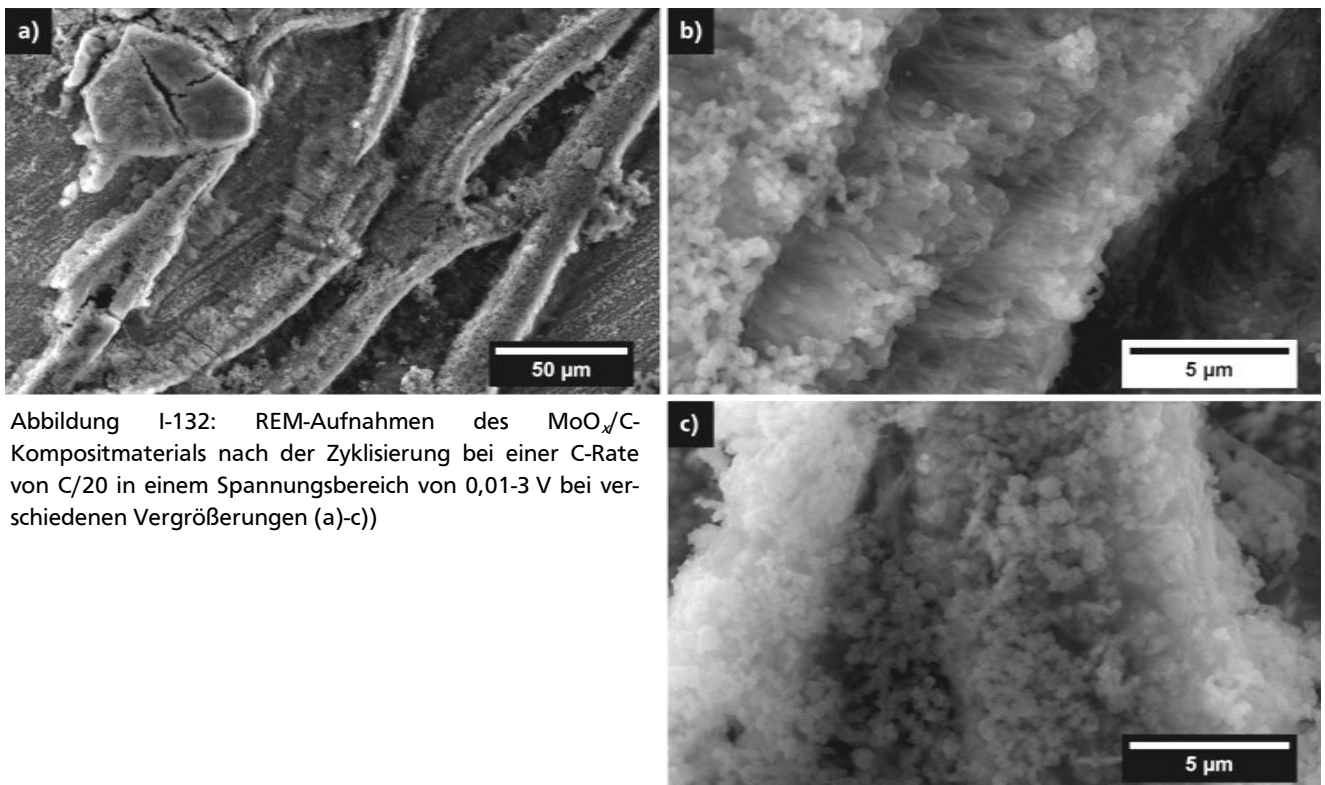


Abbildung I-132: REM-Aufnahmen des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklierung bei einer C-Rate von C/20 in einem Spannungsbereich von 0,01-3 V bei verschiedenen Vergrößerungen (a-c))



Die TEM-Aufnahmen des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials nach Zyklisierung zeigen teilkristalline Strukturen, deren Länge und Durchmesser sich bei ungefähr 500 bzw. 100 nm befinden (Abbildung I-133).

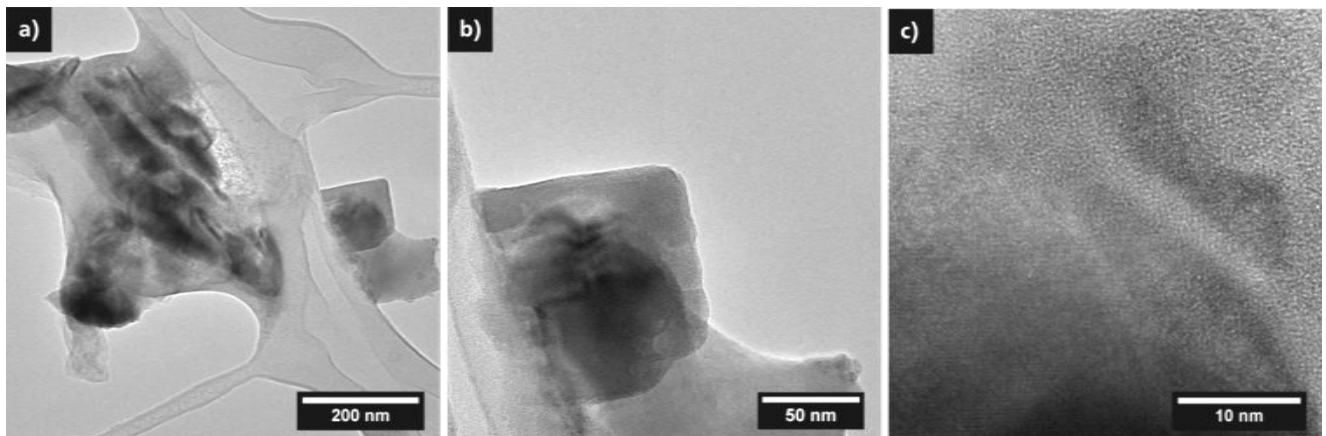


Abbildung I-133: TEM-Aufnahmen des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklisierung bei unterschiedlicher Vergrößerung (a-c)).

Somit zeigen die mikroskopischen Methoden die strukturelle Zerstörung und verringerte Kristallinität der Nanodrähte des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials nach der Zyklisierung, resultierend aus den unterschiedlichen Prozessen, die bei der Zyklisierung erfolgen, wie die Bildung der SEI, die zahlreichen Phasenumwandlungen und die Konversionsreaktion.<sup>[13,162,165,174,176]</sup> Dementsprechend sollte sowohl der bei der Zyklisierung des  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials auftretende und für  $\text{MoO}_2$  untersuchte Aktivierungsprozess als auch die stetige, nahezu linear verlaufende und für Konversionsmaterialien charakteristische Kapazitätsverringerng mittels REM und TEM für das dargestellte  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterials zu bestätigen sein.<sup>[12,162,177]</sup>

Insgesamt lässt sich durch die Beschichtung der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit Kohlenstoff und die Darstellung eines  $\text{MoO}_x/\text{C}$ -Kompositmaterial eine Kapazität von bis zu 850 mAh/g und somit auf dem Niveau der theoretischen Kapazität von  $\text{MoO}_2$  (838 mAh/g) erhalten. Dementsprechend konnte das Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler Elektroden auf Basis vertikal angeordneter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen erfolgreich auf Molybdänoxid übertragen werden.

---

### I-3 Zusammenfassung

---

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Präparation und der Anwendbarkeit dreidimensional angeordneter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen auf Basis von Wolframtrioxid  $\text{WO}_3$  als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien. Die Darstellung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen erfolgte mit Hilfe eines Exotemplatverfahrens, bei dem Polycarbonat-Templates durch die Methode der Vakuumfiltration mit dem Vorläufer des  $\text{WO}_3$ , Ammoniumparawolframat, befüllt wurden. Nach der Befüllung, Trocknung und Entfernung des PC-Templats durch Sauerstoffplasma wurden die erhaltenen Grünkörper kalziniert, sodass sich die gewünschten  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen ergaben. Die einkristallinen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte waren eindeutig sowie ohne Anteile von  $\text{W}^{+5}$  der monoklinen Phase des  $\text{WO}_3$  zuzuordnen und liegen vertikal orientiert in einer zusammenhängenden Architektur, die der Negativreplik des PC-Templats entspricht, vor. Folglich befinden sich auf einer Fläche von einem  $\mu\text{m}^2$  etwa zehn  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte mit einem Durchmesser von ca. 100 nm und einer Länge von 10-14  $\mu\text{m}$ . Beruhend auf diesen  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Präparation einer dreidimensionalen Elektrode zum Einsatz in Li-Ionen-Zellen erprobt. Dies fand durch die Verwendung verschiedener Prozesse statt, unter denen die Infiltration der  $\text{WO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mit einer wässrigen Saccharose-Lösung und anschließender Karbonisierung bei 450 °C für 10 min unter Ar-Atmosphäre die Methode der Wahl darstellte. Die Charakterisierung der resultierenden binderfrei erzeugten Elektrode bestätigte die Darstellung eines Kompositmaterials, aufgebaut aus den von einer Kohlenstoffmatrix umgebenen  $\text{WO}_3$ -Nanodrähten der Nanodrahtarchitektur. Hierbei ist hervorzuheben, dass sowohl die vertikale Anordnung als auch die Dimensionen der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte unverändert blieben und die Karbonisierung keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des  $\text{WO}_3$  hatte. Ferner zeigte sich, dass die Kohlenstoffmatrix, die die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte umgibt, aus amorphem Kohlenstoff besteht, der trotz der niedrigen Karbonisierungstemperatur über ein erhöhtes Maß an  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff verfügt. Die Effektivität der dreidimensionalen Elektrodengeometrie und der Kohlenstoffmatrix zur Optimierung der Elektroden einer Li-Ionen-Zelle konnte eindeutig durch die galvanostatische Zyklisierung des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials mit einem  $\text{WO}_3$ -zu-Kohlenstoff-Verhältnis von 80:20 demonstriert werden. So waren für das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial Entladekapazitäten von 559 und 447 mAh/g nach 20 bzw. 50 Zyklen zu erhalten, die sich damit über der theoretischen Kapazität von Graphit (372 mAh/g) und im Bereich von 81-65 % der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$  (693 mAh/g) befinden.

Unter Berücksichtigung der zu vernachlässigenden Kapazität der Kohlenstoffmatrix, die nur zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit dienen sollte, waren noch höhere Kapazitäten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials zu berechnen. Dementsprechend erzielte das  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial, bei Vernachlässigung des Gewichts der Kohlenstoffmatrix, eine Kapazität in Höhe der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$ , die im Verlauf von 50 Zyklen noch 81 % der theoretischen Kapazität des  $\text{WO}_3$  betrug (559 mAh/g). Besonders herauszustellen ist, dass das erzeugte  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterial auch mit der Leistung anderer Morphologien und  $\text{WO}_3$ -Phasen konkurrieren kann und die höchste Kapazität eindimensionaler  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte in monokliner Phase aufweist.

Des Weiteren wurde die Leistungsfähigkeit und Ursache des Kapazitätsverlusts des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials über den Verlauf einer Zyklisierung von 200 Zyklen in Abhängigkeit verschiedener Spannungsbereiche und C-Raten untersucht. Insgesamt war durch diese Untersuchung, entsprechend des Mechanismus des  $\text{WO}_3$  zur Inkorporation von Li-Ionen nach dem Schema der (De-)Interkalation und Konversion, die steigende Amorphisierung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte zu beobachten. Folglich wurden

---

für eine Zyklierung mit einer niedrigen C-Rate oder einem großen Spannungsbereich zwar hohe Kapazitäten erhalten, die sich, aufgrund der steigenden Amorphisierung der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte durch die Konversionsreaktion, jedoch kontinuierlich verringerten. Demgegenüber resultierte für hohe C-Raten, infolge der Überspannung der Li-Ionen-Zelle und der Limitierung durch die Li-Ionen-Diffusion im Festkörper, eine niedrigere, aber deutlich konstantere Kapazität. Identische Ergebnisse wurden durch die Reduzierung des Spannungsbereichs der Zyklierung erzielt, wodurch die Interaktion zwischen Li-Ionen und  $\text{WO}_3$  nur noch auf dem Mechanismus der (De-)Interkalation beruhte. In Korrelation zu diesem Kapazitätsverlauf bei hoher C-Rate und kleinem Spannungsbereich, verfügten die  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte, anders als bei niedriger C-Rate und großem Spannungsbereich, weiterhin über Kristallinität. Die eindimensionale Struktur der  $\text{WO}_3$ -Nanodrähte und die dreidimensionale Elektrodengeometrie blieben trotz der steigenden Amorphie unabhängig von der C-Rate und der verwendeten Spannungsbereiche erhalten.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Präparation und elektrochemische Charakterisierung einer Li-Ionen-Vollzelle mit dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit als Anoden- und  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial. Dazu fand zunächst die Darstellung von  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikeln mit Hilfe eines Sol-Gel-Verfahrens bei verschiedenen Kalzinierungsparametern statt. Die Analyse der  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel ergab, dass einkristalline  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel aus der Kalzinierung des Sol-Gel-Vorläufers bei  $850^\circ\text{C}$  für 300 min gewonnen wurden. Diese Nanopartikel liegen in der Hochtemperaturphase des  $\text{LiCoO}_2$  vor, verfügen über eine Größe im Bereich von 200 bis 600 nm und erreichten die beste elektrochemische Leistungsfähigkeit aller untersuchten  $\text{LiCoO}_2$ -Partikel. So erzielten die  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikel eine Anfangskapazität von 117 mAh/g, wiesen einen Kapazitätsverlust von 0,5 % pro Zyklus und folglich eine Kapazität von 105 mAh/g nach 20 Zyklen auf, die sich im Bereich bekannter Daten für  $\text{LiCoO}_2$  befindet. Die anschließende elektrochemische Charakterisierung der präparierten Vollzellen bestehend aus den  $\text{LiCoO}_2$ -Nanopartikeln und dem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit als Aktivmaterialien zeigte, dass die optimale Leistungsfähigkeit dieses vollkommen neuartigen Systems einer Li-Ionen-Zelle bei einem Betrieb innerhalb eines Spannungsbereichs von 1,5 bis 4,25 V und einem Massenverhältnis von  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{WO}_3$  von 5:1 resultierte. Zusätzlich war durch die Vorab-Lithiierung des Anodenmaterials als Konditionierungsschritt der hohe Bedarf an Li-Ionen zur Ausbildung der SEI auf Seiten des  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Kompositmaterials innerhalb der ersten Zyklen zu kompensieren. Infolgedessen konnte die Kapazität der Vollzelle mit vorab-lithiiertem  $\text{WO}_3/\text{C}$ -Komposit als Anodenmaterial die Kapazität der Vollzelle ohne Vorab-Lithiierung um bis zu 100 % zu übertreffen. Dementsprechend waren durch die Vorab-Lithiierung des Anodenmaterials Kapazitäten von 121-94 mAh/g in den ersten 20 Zyklen und damit in Höhe der korrelierenden Halbzellen zu erzielen.

Abschließend wurde das entwickelte Exotemplatverfahren und die binderfreie Methode zur Präparation dreidimensionaler Elektroden auf das Metalloxid  $\text{MoO}_3$  übertragen. Analog zu  $\text{WO}_3$  konnte auch im Falle des  $\text{MoO}_3$  durch die Befüllung der PC-Template mit Ammoniumheptamolybdat als Vorläufer, der Entfernung des PC-Templats mit Sauerstoffplasma und der Kalzinierung der Grünkörper die Negativreplik des PC-Templats erhalten werden. Demnach waren vertikal angeordnete, zusammenhängende, einkristalline  $\text{MoO}_3$ -Nanodrähte in orthorhombischer Phase mit einem Durchmesser von 100-120 nm und einer Länge von 10-14  $\mu\text{m}$  zu gewinnen. Aus der Analyse dieser  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen mittels XPS folgend, liegen die Molybdänatome der  $\text{MoO}_3$ -Nanodrahtarchitekturen zu einem geringen Anteil von vier Prozent in der Oxidationsstufe +5 ( $\text{Mo}^{+5}$ ) vor. Somit war die erfolgreiche Übertragung des Exotemplatverfahrens auf das Metalloxid  $\text{MoO}_3$  festzustellen. Ähnliches gilt für die Übertragung der binderfreien Methode zur Präparation dreidimensionaler Elektroden durch die Infiltration der

---

MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit Saccharose und deren anschließende Karbonisierung. So führte die entwickelte Methode zur Erzeugung eines Kompositmaterials, in dem die MoO<sub>3</sub>-Nanodrähte unter Erhalt ihrer Struktur und Dimensionen von einer Kohlenstoffmatrix umgeben sind. Anders als bei WO<sub>3</sub>, war jedoch ein reduktiver Einfluss der Karbonisierung auf die MoO<sub>3</sub>-Nanodrähte zu registrieren, sodass innerhalb des Kompositmaterials Anteile von jeweils 15 % Mo<sup>+4</sup> sowie Mo<sup>+5</sup> und 40 % Mo<sup>+6</sup> vorlagen. Dementsprechend war nach der Karbonisierung der beschichteten MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen nicht mehr von MoO<sub>3</sub>, sondern von einem Mischoxid oder der Koexistenz von Molybdänoxiden auszugehen. Die elektrochemische Charakterisierung dieses MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials zeigte auch den enormen positiven Effekt der Kohlenstoffmatrix um die Metalloxid-Nanodrähte. Folglich konnte durch die Zyklierung des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials, bei welcher die Umwandlung des MoO<sub>3</sub> durch die Mechanismen der (De-)Interkalation und Konversion zu MoO<sub>2</sub> erfolgt, innerhalb der ersten 60 Zyklen eine Kapazität im Bereich von 750-850 mAh/g erhalten werden. Somit befindet sich die Kapazität des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials auf einem Niveau mit der theoretischen Kapazität des MoO<sub>2</sub> (838 mAh/g) sowie anderen Molybdänoxiden aus der Literatur. Gegenüber der konventionell mit Super P™ Li und PVDF präparierten MoO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen ist die Kapazitätssteigerung von bis zu 240 % hervorzuheben. Die Kapazitätsverringerng des MoO<sub>x</sub>/C-Kompositmaterials bei höheren Zyklenzahlen sollte, analog zum WO<sub>3</sub>/C-Komposit, auf die steigende Amorphie des Materials zurückzuführen sein. Somit konnte eine dreidimensionale Elektrode binderfrei auf Basis vertikal angeordneter Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen zum Einsatz in Li-Ionen-Zellen erzeugt werden, die einen enormen Leistungsgewinn gegenüber der Präparation von Elektroden, wie sie bislang in der Literatur beschrieben wurde, bietet.

## Teil II: CNH-Materialien als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien

### II-1 Einleitung

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Graphen sind aufgrund ihrer Eigenschaften, wie einer ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeit und hohen spezifischen Oberfläche, sowie theoretischen Kapazitäten von mehr als 1116 bzw. 744 mAh/g für Li-Ionen-Batterien von besonderer Relevanz.<sup>[9,348,349]</sup> Eine weitere Form des Kohlenstoffs, die infolge ihrer großen Oberfläche auf ihre Gasadsorption hin ausgiebig untersucht wurde<sup>[350–355]</sup>, aber deren Einsatz als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien in der Literatur kaum beschrieben ist, sind CNH-Materialien (Kohlenstoffnanohörner, Abbildung II-1).<sup>[354,356–360]</sup>

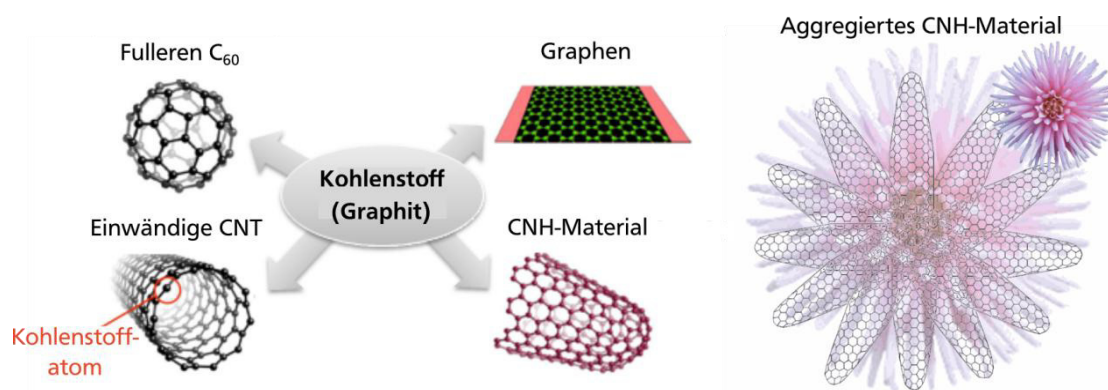


Abbildung II-1: Schematische Darstellung verschiedener Formen von Kohlenstoff. Es sind das Fulleren C<sub>60</sub>, Graphen, einwändige Kohlenstoffnanoröhren und CNH-Material zu erkennen.<sup>[361]</sup> Zudem ist eine Art der Aggregation des CNH-Materials demonstriert (rechts).<sup>[362]</sup>

Das Ziel dieses zweiten Teils der vorliegenden Arbeit war die Ermittlung des elektrochemischen Potentials der CNH-Materialien, um eine Substitution von Graphit durch CNH-Materialien in zukünftigen Li-Ionen-Batterien zu überprüfen. Hierbei stand neben der Präparation der Arbeitselektroden unter Verwendung von Additiven auch die Untersuchung einer binderfrei erzeugten Elektrode, basierend auf *knospenähnlichen* CNH-Materialien im Vordergrund. Des Weiteren war die elektrochemische Leistung der CNH-Materialien, die durch eine geeignete thermische Behandlung geöffnet wurden, als Anodenmaterial in Li-Ionen-Zellen zu bestimmen. Der Einfluss dieser Öffnung war zu untersuchen, da analog zu literaturbekannten Ergebnissen von Kondensatoren eine signifikante Steigerung ihrer Leistung durch die vergrößerte Oberfläche erwartet werden konnte.<sup>[363,364]</sup> Es ist zu erwähnen, dass vor Beginn dieser Arbeiten keinerlei Untersuchung zur elektrochemischen Leistung *knospenähnlicher* und geöffneten CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien existierten.



## II-1.1 Struktur und Herstellung von CNH-Materialien

Die Struktur von CNH-Materialien basiert, ähnlich zu Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen, auf einer gekrümmten einzelnen Graphenschicht als grundlegendem Strukturmotiv. Dementsprechend besteht die Struktur der CNH-Materialien überwiegend aus  $sp^2$ -hybridisierten und kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen. Anders als bei CNTs und Fullerenen, deren Struktur durch die Krümmung der Graphenschicht in zylindrischer oder sphärischer Geometrie gekennzeichnet ist, weisen CNH-Materialien eine Kombination aus konischen, kegelartigen Segmenten (Nanokegel) sowie röhrenförmigen Abschnitten auf.<sup>[354–356]</sup> Ursächlich für die konische Form der CNH-Materialien ist die Existenz von Fünfringen innerhalb der Graphenschicht, die die Bildung einer Kegelspitze nach sich zieht (Abbildung II-2). Die Bildung dieser Kegelspitze kann schematisch durch die Entfernung eines Stückes in Form eines gleichseitigen Dreiecks aus einer ursprünglich planaren Graphenschicht verdeutlicht werden (Disklination). Nach der Entfernung dieses Dreiecks, dessen Spitze einem Fünfring entspricht, werden die entstehenden aufgebrochenen Kohlenstoffbindungen der Graphenschicht miteinander verbunden (Abbildung II-2 a)).<sup>[354–356]</sup> Folglich wird für jeden Fünfring ein gleichseitiges Dreieck aus der Graphenschicht herausgetrennt, sodass abhängig von der Anzahl der Fünfringe, durch die sich die Spitze des Nanokegels bildet, ein anderer Öffnungswinkel resultiert (Abbildung II-2 b), c). Dementsprechend ist eine planare Graphenschicht durch eine defektfreie Struktur ohne Fünfringe ausgezeichnet, wohingegen einwändige CNTs und Fullerene aus der Existenz von sechs bzw. zwölf Fünfringen hervorgehen.<sup>[354–356]</sup>

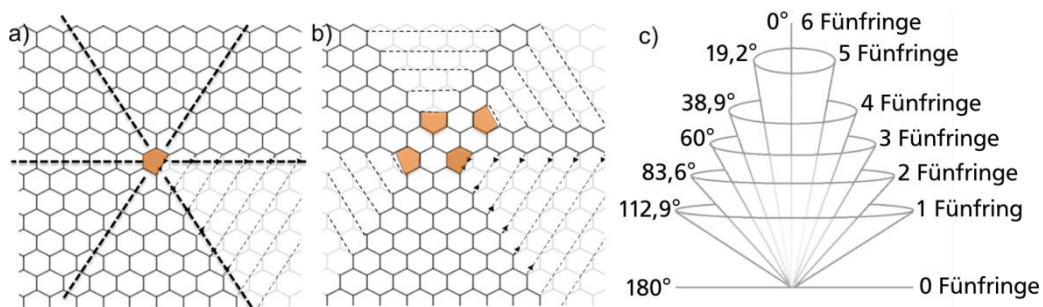


Abbildung II-2: Schematische Darstellung zur Bildung der konischen Struktur des CNH-Materials, basierend auf der Entfernung eines gleichseitigen Dreiecks aus einer Graphenschicht (a)). Die gepunkteten Linien deuten die nötigen Verbindungen zwischen den ungesättigten Kohlenstoffatomen an, die zur Entstehung des Kegels erforderlich sind. b) zeigt die Bildung der Spitze eines CNH-Materials für den Fall mehrerer Fünfringe. Abhängig von ihrer Anzahl ändert sich der Öffnungswinkel des Kegels, was in c) repräsentativ anhand der möglichen Winkel dargestellt ist.<sup>[354]</sup>

Ausgehend von dieser durch Fünfringe gebildeten Spitze des Nanokegels, wird dessen ideale konische Struktur ausschließlich durch Sechsringe und damit der Graphenstruktur entsprechend fortgesetzt (Abbildung II-3 a)). Demgegenüber besteht die typische Struktur eines CNH-Materials einerseits aus einer Spitze, die aus fünf Fünfringen gebildet wird, einen Öffnungswinkel von etwa  $20^\circ$  besitzt und einen Durchmesser von 1-2 nm aufweist.<sup>[354–356]</sup> Andererseits erfolgt die Verlängerung der Spitze des CNH-Materials überwiegend durch die Verknüpfung von Sechsringen, zeigt aber auch Defekte in Form von Fünf- und Siebenringen (Abbildung II-3 b), c)). Die Fünf- und Siebenringe werden dazu benötigt, um aus der anfänglich konischen Form der Spitze des CNH-Materials, die nahezu parallel verlaufenden zylindrischen Seitenwände der CNH-Materialien zu erzeugen und zu verlängern. Hierbei kompensieren sich die unterschiedlichen Krümmungen der Seitenwände, resultierend aus den Fünf- und Siebenringen, gegenseitig, sodass sich eine ungefähr 40-50 nm lange röhrenartige Struktur mit einem Durchmesser von 4-5 nm ergibt (Abbildung II-3 c)).<sup>[354–356]</sup>

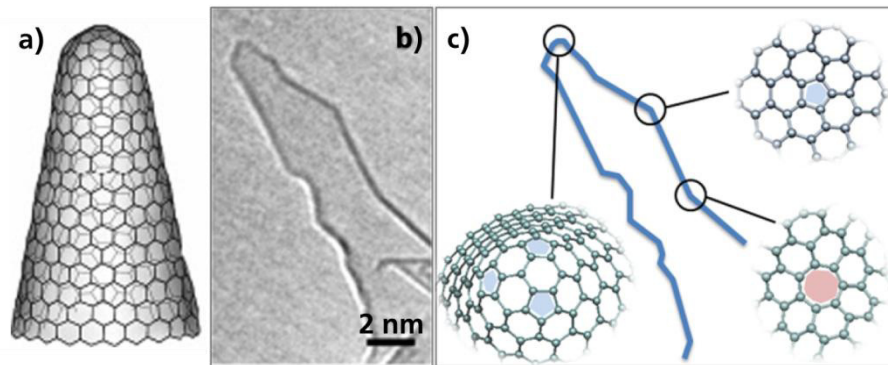


Abbildung II-3: Repräsentation der verlängerten konischen Struktur eines CNH-Materials. a) zeigt die schematische Darstellung einer idealisierten Spitze eines CNH-Materials.<sup>[365]</sup> Die TEM-Aufnahme (b)) demonstriert hingegen die Form eines experimentell vorliegenden CNH-Materials mit Defekten innerhalb der Graphenstruktur.<sup>[366]</sup> Die Krümmungen entlang der Seitenwand des CNH-Materials sind auf Defekte in Form von Fünf- und Siebenringen zurückzuführen (c)).<sup>[354]</sup>

Aufgrund dieser Struktur eines CNH-Materials, beruhend auf einem kegel- und röhrenartigen Segment, werden CNH-Materialien häufig mit einwändigen CNTs verglichen, die durch das Aufrollen einer Graphenschicht entstehen, aber einen geringeren Durchmesser als CNH-Materialien aufweisen.<sup>[9,354,356,367]</sup> Gegenüber den einwändigen CNTs, die in Bündeln aggregieren, bilden CNH-Materialien sphärische stabile Aggregate, die sich in die drei Typen der *dahlien-* („*dahlia-type*“), *knospen-* („*bud-type*“) sowie *saatähnlichen* („*seed-type*“) CNH-Materialien unterteilen lassen (Abbildung II-4).<sup>[355,356]</sup>

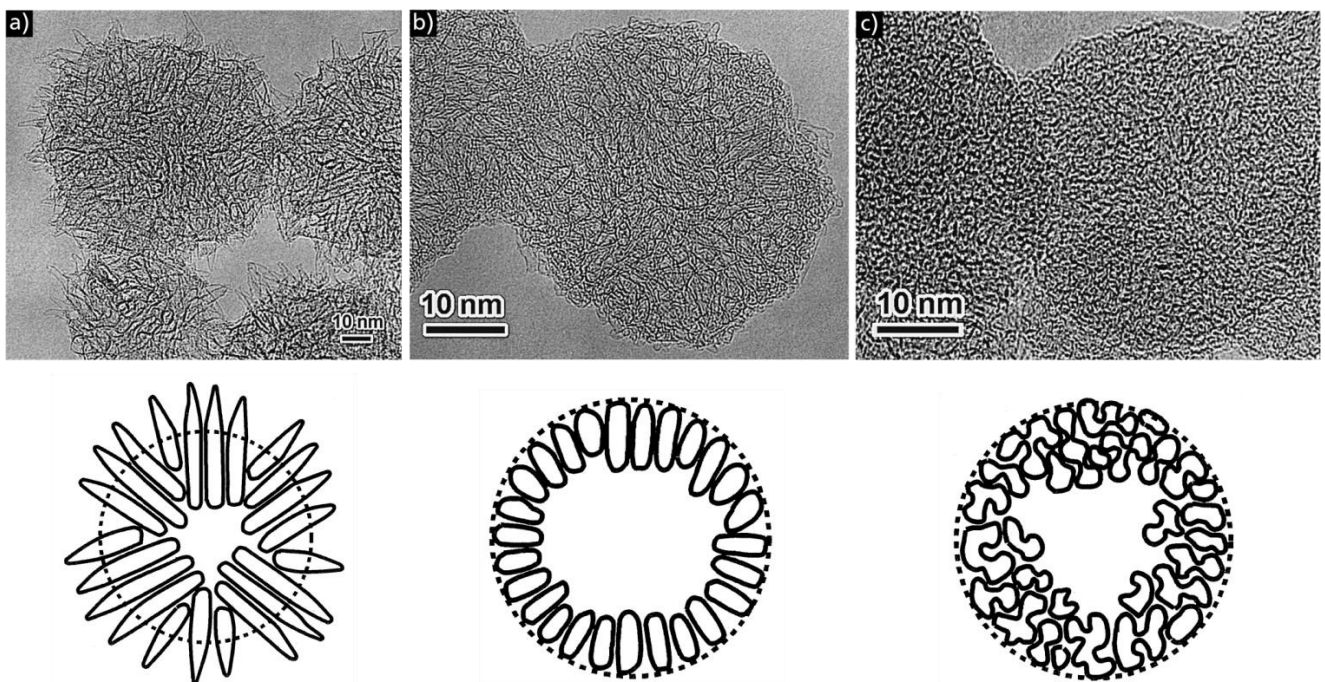


Abbildung II-4: TEM-Aufnahmen und die zugehörige schematische Darstellung der verschiedenen Typen aggregierten CNH-Materials.<sup>[355,356]</sup> a) zeigt die TEM-Aufnahme und das Schema der „Dahlien-CNH“. b) und c) demonstrieren hingegen die Form und den Aufbau der *knospen-* und *saatähnlichen* CNH-Materialien.

*Dahlienähnlich* aggregiertes CNH-Material ist durch eine Größe von 80-100 nm und die bis zu 20 nm aus dem sphärischen Inneren des Aggregats herausragenden einzelnen CNH-Materialien gekennzeichnet (Abbildung II-4 a)). Ferner beträgt der Abstand zwischen den einzelnen CNH-Materialien im Aggregat 0,4 nm und ist damit größer als die Distanz der gestapelten Graphenschichten innerhalb von

Graphit mit einem Wert von 0,335 nm.<sup>[368]</sup> Dieser vergrößerter Abstand zwischen den einzelnen CNH-Materialien vergleichend zu den Graphenschichten in Graphit ist auf den variierenden Durchmesser des röhrenartigen Segments sowie die konischen Spitzen der CNH-Materialien zurückzuführen.<sup>[356,368]</sup> Des Weiteren weist der Aufbau des aggregierten CNH-Materials im Inneren der Sphäre sowohl Kavitäten im Bereich von 10-20 nm als auch ungeordnete, zufällig gestapelte Graphenschichten auf, die eine Größe von 1-10 nm besitzen und deren Abstand zueinander zwischen 0,4 und 0,5 nm liegt.<sup>[354-356,368,369]</sup> Im Gegensatz zur Struktur der *dahlienähnlichen* CNH-Materialien sind die CNH-Materialien im Falle der *knospenähnlichen* Aggregation dichter gepackt (Abbildung II-4 b)). Zudem sind die konischen Spitzen der CNH-Materialien verkürzt und ragen nicht mehr über die Oberfläche der etwa 40 nm großen Aggregate heraus.<sup>[354-356]</sup> Bei *saatähnlichen* CNH-Materialien ist eine dünne und uneben werdende röhrenartige Struktur zu beobachten, sodass die Aggregate aus polymerisierten, graphitischen Käfigstrukturen bestehen (Abbildung II-4 c)).<sup>[355,356]</sup> Der jeweilige Typus des aggregierten CNH-Materials kann durch die verwendete Herstellungsmethode und Prozessparameter beeinflusst werden.<sup>[354-356]</sup> So führt einerseits die typische Synthese der CNH-Materialien mittels CO<sub>2</sub>-Laserablation von Graphit unter Argon-Atmosphäre zu *dahlienähnlichen* CNH-Materialien. Dies kann mit einem Umsatz von 10 g/h und einer Reinheit von 85-95 % erfolgen, wobei mikroskalige Graphitpartikel und Fullerene als Nebenprodukte der Herstellung von CNH-Materialien entstehen.<sup>[354-356,370-373]</sup> Andererseits können durch die Änderung der Laserintensität oder der Atmosphäre von Argon zu Helium oder Stickstoff *knospen-* bzw. *saatähnliche* CNH-Materialien gewonnen werden. Dementsprechend resultiert beispielsweise die Änderung der Atmosphäre von Argon zu Helium oder Stickstoff in der Synthese *knospenähnlicher* CNH-Materialien mit einer Ausbeute von 70-80 %.<sup>[354,355,371,374]</sup> Weitere Möglichkeiten zur Herstellung von CNH-Materialien ergeben sich aus der Verwendung von Joulescher Wärme<sup>[354,362,375]</sup> durch Induktion und eines Lichtbogens<sup>[354,356,376,377]</sup> sowie eines Plasmalichtbogens unter Wasser.<sup>[354,378-380]</sup> Abschließend ist hervorzuheben, dass die genannten Synthesemethoden entgegen der Synthese von CNTs prinzipiell Graphit als Edukt verwenden und keinen Metallkatalysator erfordern. Zudem gewährleisten die beschriebenen Methoden eine hohe Reinheit der CNH-Materialien und ermöglichen auch eine günstige Herstellung in größerem Maßstab.<sup>[354-356,371,375,378]</sup> Daraus resultierend werden CNH-Materialien als potenzielles Material für diverse Applikationen untersucht.<sup>[354,356]</sup>

## II-1.2 Eigenschaften und Anwendungsgebiete von CNH-Materialien

Neben der günstigen Produktion der CNH-Materialien, die in einem hohen Maßstab und Reinheit erfolgen kann, ist insbesondere die Fähigkeit der CNH-Materialien zur Adsorption verschiedener Gase, wie CO<sub>2</sub> oder CH<sub>4</sub>, von Relevanz und ausgiebig untersucht.<sup>[352-356,381-383]</sup> Dies resultiert aus ihrer aggregierten Struktur mit großer spezifischer Oberfläche, die hauptsächlich auf den Adsorptionsplätzen in den Zwischenräumen einzelner CNH-Materialien des Aggregats beruht. Zudem können auch Adsorptionsplätze im Bereich ungeordneter Graphenschichten im Inneren des aggregierten CNH-Materials zur spezifischen Oberfläche der CNH-Materialien beitragen.<sup>[354,356,369,382,384]</sup> Des Weiteren wurden CNH-Materialien als Trägermaterial für katalytisch aktive Materialien, beispielsweise Platin, verwendet<sup>[354,356,385,386]</sup>, als Kondensatoren<sup>[354,360,363,385,387]</sup> eingesetzt und aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit als Kohlenstoffmatrix für Metalloxide in Li-Ionen-Batterien erprobt.<sup>[354,357,358,360,363,388]</sup> Die Kapazität *dahlienähnlicher* CNH-Materialien als Anodenmaterial ohne Metalloxide in Li-Ionen-Batterien liegt nach Lai *et al.* bei etwa 200 mAh/g nach 60 Zyklen, ist ansonsten jedoch kaum beschrieben.<sup>[357]</sup>



Infolge der vielfältigen und auf der spezifischen Oberfläche basierenden Anwendungsbereiche der CNH-Materialien wurde eine Optimierung der unterschiedlichen Anwendungen durch die Vergrößerung ihrer spezifischen Oberfläche analysiert.<sup>[354,356,385]</sup> Es zeigt sich, dass eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der CNH-Materialien durch die Erzeugung von Poren in ihren Seitenwänden oder die Öffnung ihrer Spitzen zu realisieren ist. Dieses Öffnen der CNH-Materialien kann sich durch mehrere Varianten ergeben und ist beispielsweise durch die Reaktion der CNH-Materialien mit Säuren, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$ , umzusetzen. Eine weitere Möglichkeit zur Öffnung ihrer Spitzen und Erzeugung von Poren in ihren Seitenwänden stellt die thermische Behandlung der CNH-Materialien unter anderem in  $\text{O}_2$ - oder  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre dar.<sup>[354,356,381,382,384,385]</sup> So kann einerseits die spezifische Oberfläche der CNH-Materialien durch die Verwendung von  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bei der thermischen Behandlung, abhängig von der gewählten Temperatur, von  $330 \text{ m}^2/\text{g}$  auf bis zu  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$  erhöht werden.<sup>[354,356,381,389,390]</sup> Andererseits ermöglicht die thermische Behandlung unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre neben einer vergrößerten spezifischen Oberfläche auch eine Reduzierung des Sauerstoffgehalts der CNH-Materialien gegenüber anderen Öffnungsmethoden (Abbildung II-5).<sup>[384,385,391]</sup>

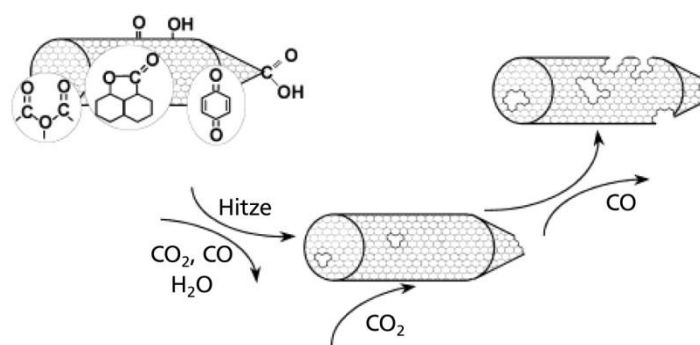


Abbildung II-5: Mechanismus zur Öffnung der CNH-Materialien durch die thermische Behandlung in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Die verschiedenen funktionellen Gruppen der CNH-Materialien sind anhand des nativen CNH-Materials demonstriert.<sup>[384]</sup>

Im ersten Schritt des Mechanismus zur Öffnung der CNH-Materialien unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre findet die Zersetzung und Freisetzung der funktionellen, sauerstoffenthaltenden Gruppen ihrer Seitenwände statt (Abbildung II-5). Daran anschließend erfolgt im zweiten Schritt die Reaktion der CNH-Materialien mit  $\text{CO}_2$ , was zur Öffnung der Spitzen und Erzeugung von Poren innerhalb der Seitenwände führt. Mit steigender Reaktionszeit und erhöhter Temperatur resultiert eine Vergrößerung der Poren, sodass die Möglichkeit zur Einstellung der Porengröße in Abhängigkeit der Prozessparameter gegeben ist.<sup>[384,391]</sup> Letztlich ist die vergrößerte spezifische Oberfläche der CNH-Materialien, basierend auf den verschiedenen Methoden zu ihrer Öffnung, durch die Bildung zusätzlicher Adsorptionsplätze zu erklären.<sup>[381,382,384,390]</sup> Während bei nativen, unbehandelten CNH-Materialien überwiegend die Zwischenräume der CNH-Materialien als Adsorptionsplätze dienen, wird für die geöffneten, thermisch behandelten CNH-Materialien auch der Raum innerhalb ihrer röhrenartigen Struktur für Adsorptionsprozesse zugänglich.<sup>[381,382,390]</sup> Dies gilt jedoch nicht nur in Bezug auf Gase, die innerhalb der Struktur adsorbieren können, sondern auch für Ionen, was im Falle von Kondensatoren nachgewiesen werden konnte (Abbildung II-6).<sup>[363,364]</sup> So erhöht sich zum einen die Kapazität der Kondensatoren durch die Öffnung der Seitenwände und Spitzen der CNH-Materialien, korrelierend mit der Aufweitung und Art der entstanden Poren. Dementsprechend ist der Transport des Elektrolyten und der Ionen in das Innere der CNH-Materialien bei weit geöffneten Poren an der Spitze der CNH-Materialien optimal, wohingegen kleinere Porendurchmesser den Ionenfluss limitieren (Abbildung II-6 a)).<sup>[364]</sup> Zum anderen zeigt

sich, dass durch die thermische Behandlung der CNH-Materialien ein höherer Anteil  $sp^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome resultieren kann, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit der CNH-Materialien verbessert. Hieraus folgend können Ionen unter Berücksichtigung geeigneter Ionenradien tiefer in die Zwischenräume der CNH-Materialien eindringen und die Leistung z. B. eines Kondensators erhöhen (Abbildung II-6 b)).<sup>[363]</sup>

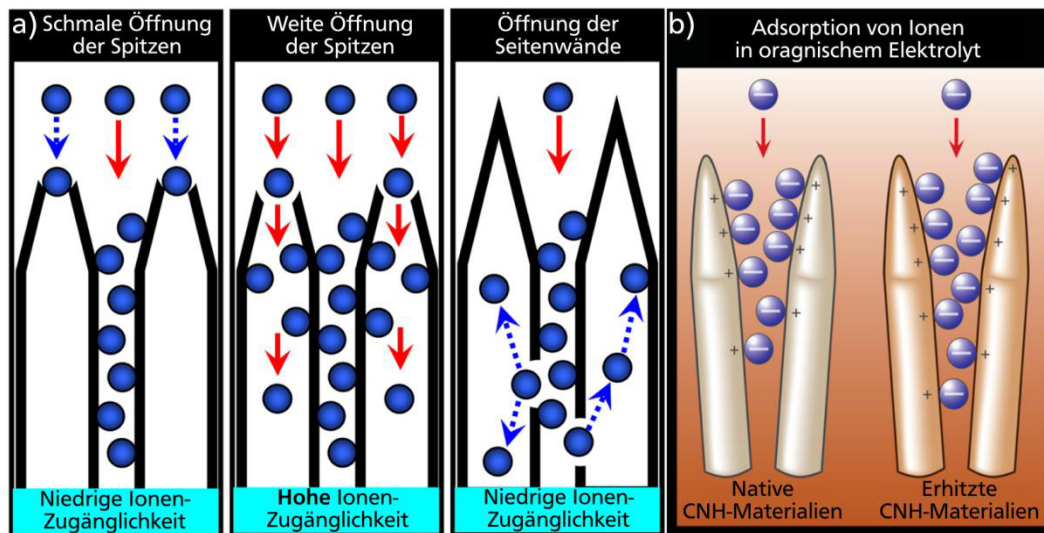


Abbildung II-6: Schema der möglichen positiven Effekte durch die Öffnung von CNH-Materialien bzgl. ihrer Wechselwirkung mit Ionen. Zum einen wird die Zugänglichkeit (a)) des inneren Volumens der CNH-Materialien für Ionen durch die Erzeugung von Poren innerhalb der CNH-Struktur ermöglicht. Zum anderen ist durch die thermische Behandlung der CNH-Materialien ein tieferes Eindringen der Ionen in die Zwischenräumen der CNH-Materialien zu realisieren (b)).<sup>[363,364]</sup>

Werden die Ergebnisse zum Einsatz thermisch behandelter CNH-Materialien in Kondensatoren auf die Anwendung dieser CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien übertragen, sollten sich die deutlich erhöhte Oberfläche mit zahlreichen Adsorptionsplätzen und die evtl. verbesserte elektrische Leitfähigkeit positiv auf die Leistung der Li-Ionen-Batterien auswirken.<sup>[354,356,363,381]</sup>



## II-2 Ergebnisse und Diskussion

### II-2.1 Charakterisierung der nativen sowie CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien

Die REM-Aufnahmen der nativen CNH-Materialien zeigen die charakteristische Aggregation der CNH-Materialien, lassen jedoch keine weitere Information in Bezug auf die Größe der Aggregate und des CNH-Typs zu (Abbildung II-7).

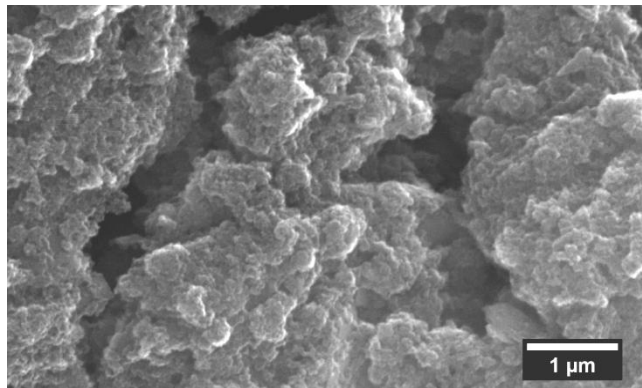


Abbildung II-7: REM-Aufnahme der nativen CNH-Materialien.

Durch die Untersuchung der CNH-Materialien mittels TEM kann auf das Vorliegen *knospenförmig* aggregierten CNH-Materials mit einem Durchmesser von ungefähr 30-50 nm geschlossen werden (Abbildung II-8 a)). Entsprechend der Literaturdaten die CNH-Materialien mit einer Aggregatgröße von 40 nm und Spitzen mit einem Durchmesser von 1-2 nm beschreiben (Abbildung II-4 b)), weisen die konischen Spitzen der untersuchten *knospenähnlichen* CNH-Materialien einen Durchmesser von 2-4 nm auf (Abbildung II-8 b)).<sup>[355,356]</sup> Neben den nativen CNH-Materialien, die von der TIE GmbH zur Verfügung gestellt wurden, fand auch die TEM-Untersuchung von CNH-Materialien, die nachträglich bei 600 °C unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre behandelt wurden, statt (CO<sub>2</sub> behandelte CNH-Materialien, Abbildung II-8 c)). Die erwartete, aus der thermischen Behandlung prinzipiell resultierende Öffnung der Spitzen der CNH-Materialien konnte anhand der TEM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden (Abbildung II-8 c)). Demzufolge lässt die Struktur der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien keine Unterschiede zu den nativen CNH-Materialien erkennen.<sup>[382,384]</sup>

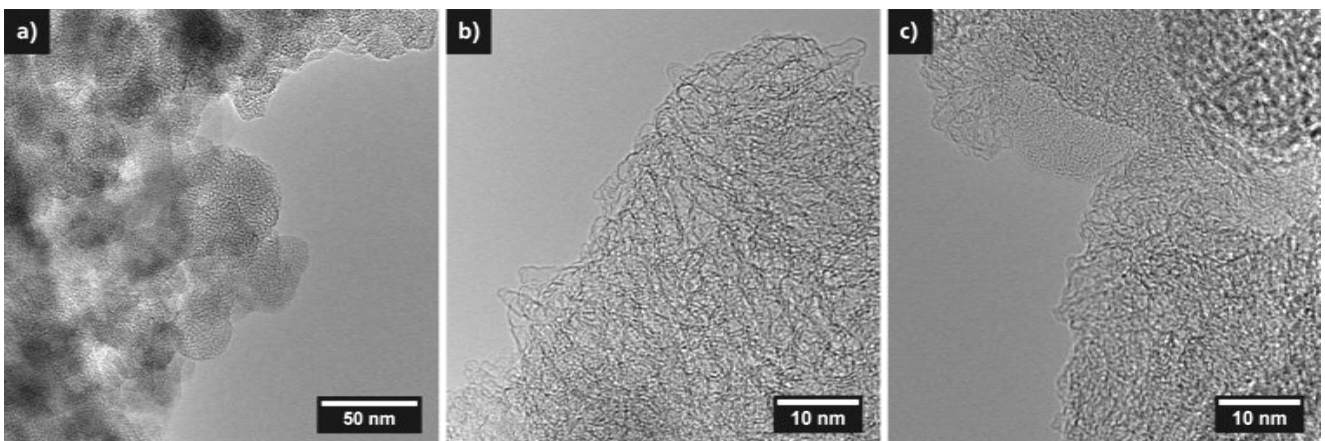


Abbildung II-8: TEM-Aufnahmen nativer CNH-Materialien, die sowohl die Aggregation und *Knospenform* dieser CNH-Materialien veranschaulichen. Die Struktur der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien ist anhand von TEM-Aufnahme c) gezeigt.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien sind nahezu identisch und zeigen die charakteristischen Reflexe der CNH-Materialien bei etwa  $2\theta = 26$  und  $43^\circ$  (Abbildung II-9).

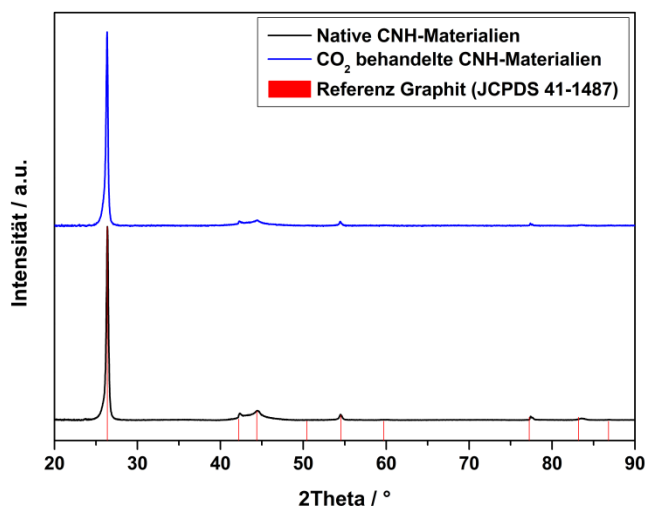


Abbildung II-9: Röntgenpulverdiffraktogramme nativer und CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien.

Diese Reflexe sind überwiegend auf die graphitischen Verunreinigungen zurückzuführen, die bei der Herstellung der CNH-Materialien resultieren, können jedoch auch durch geringe Anteile graphitischer Strukturen im Inneren des aggregierten CNH-Materials entstehen.<sup>[368,369,373]</sup> Die Zuordnung der Reflexe zu graphitischen Strukturen kann zusätzlich durch den Vergleich der Messdaten mit Referenzdaten für Graphit (JCPDS-Nr. 41-1487) aus der Datenbank bestätigt werden.

Anhand der Raman-Spektren der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien sind die für Kohlenstoffmaterialien charakteristischen D- und G-Banden bei ungefähr 1330 sowie 1570 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, die Hinweise auf Defekte bzw. den Maß der Graphitisierung des Materials geben (Abbildung II-10).<sup>[257,259,392]</sup>

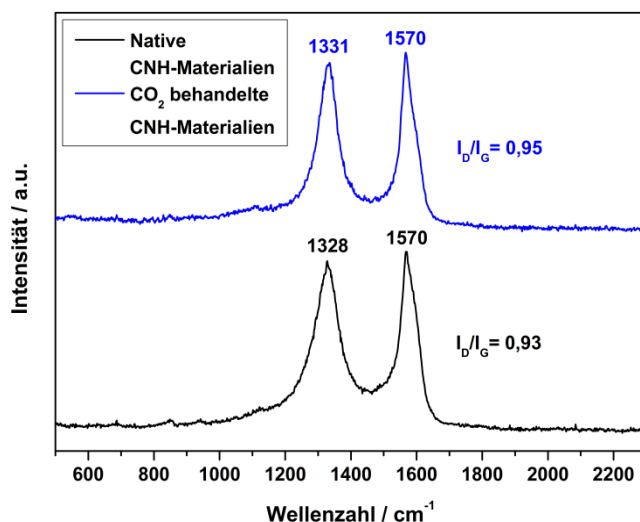


Abbildung II-10: Raman-Spektren der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien, erhalten auf Basis der Mikro-Raman-Spektroskopie.

Sowohl die Position von D- zu G-Bande als auch das Verhältnis ihrer Bandenintensität befinden sich für native und CO<sub>2</sub> behandelte CNH-Materialien im selben Bereich. So beträgt das Verhältnis von D- zu

G-Bande der nativen CNH-Materialien respektive  $\text{CO}_2$  behandelten CNH-Materialien 0,93 bzw. 0,95 und weist auf eine relativ hohe Zahl an Defekten der graphitischen Struktur hin.<sup>[392]</sup> Diese hohe Zahl an Defekten ist charakteristisch für CNH-Materialien und durch ihre typische konische Form mit fullerenartig auf Basis von Fünfringen geschlossenen Spitzen zu erklären.<sup>[354–356,392]</sup> Hieraus resultierend wird das weitestgehend geordnete graphitische Gitter entlang des röhrenartigen und konischen Segments an den Spitzen der CNH-Materialien unterbrochen, die  $\text{sp}^2$ -Konfiguration der Kohlenstoffatome aufgehoben sowie Defekte erzeugt, welche die D-Bande der Raman-Spektren steigen lassen.<sup>[392]</sup> Letztlich ist durch den Vergleich beider Raman-Spektren davon auszugehen, dass die Struktur der  $\text{CO}_2$  behandelten CNH-Materialien aufgrund gleicher  $I_D/I_G$ -Verhältnisse nicht signifikant von der der nativen CNH-Materialien abweicht. Eine Bestätigung für die Öffnung der CNH-Materialien, die zu einer Erhöhung der Defekte und damit der D-Bande führen sollte, ist somit auch durch diese Untersuchung nicht zu erhalten.<sup>[393]</sup> Da jedoch mit der thermischen Behandlung der CNH-Materialien gleichzeitig auch eine Vergrößerung des Anteils an  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen und ein Anstieg der G-Bande einhergehen kann, mag eine Kompensation beider Effekte nicht auszuschließen sein.<sup>[363]</sup> Die aus der XPS-Analyse erhaltenen Übersichtsspektren der nativen sowie  $\text{CO}_2$  behandelten CNH-Materialien zeigen Signale für Kohlenstoff (C1s) sowie Sauerstoff (O1s, Abbildung II-11 a)).

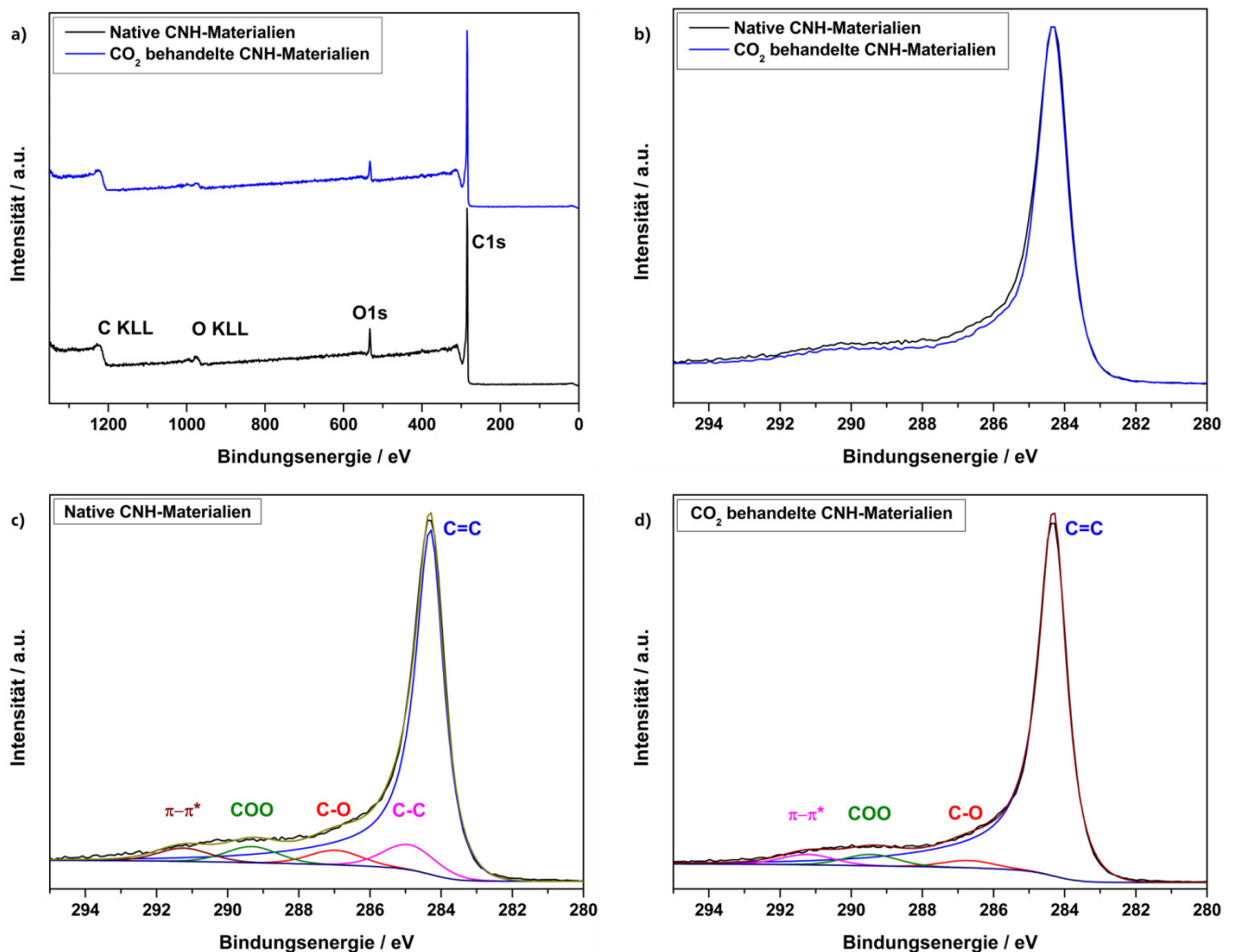


Abbildung II-11: XPS-Analyse nativer und  $\text{CO}_2$  behandelter CNH-Materialien. Die Übersichtsspektren (a)) zeigen die Signale der C1s- sowie O1s-Rumpfniveaus. Anhand von b) ist der Vergleich beider C1s- Rumpfniveauspektren ersichtlich. Die angepassten C1s-Rumpfniveauspektren der nativen und  $\text{CO}_2$  behandelten CNH-Materialien sind durch c) und d) veranschaulicht.

Durch die Anpassung der nahezu identischen C1s-Rumpfniveauspektren beider CNH-Materialien sind erste Unterschiede zu erkennen, sodass sich im Falle nativer CNH-Materialien fünf Komponenten bei Bindungsenergien von 284,4, 285,0, 287,0, 289,3 sowie 291,2 eV ergeben. Anhand dieser Bindungsenergien können die Komponenten C=C- ( $sp^2$ ), C-C- ( $sp^3$ ), C-O-, COO-Spezies sowie einem  $\pi$ - $\pi^*$ -shake-up Satellit, der auf konjugierte Systeme hindeutet, zugeordnet werden (Abbildung II-11 c)).<sup>[345,393,394]</sup> Sowohl die Existenz von Kohlenstoffatomen in  $sp^3$ -Hybridisierung als auch die Bindung von Sauerstoff an der Oberfläche der CNH-Materialien wurden bereits in der Literatur beschrieben und stellen typische Resultate für native CNH-Materialien dar.<sup>[363,393,395]</sup> Für die CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien lassen sich hingegen vier Komponenten ermitteln, die C=C- ( $sp^2$ ), C-O-, COO-Spezies sowie einem  $\pi$ - $\pi^*$ -shake-up Satellit zuzuordnen sind und sich bei Bindungsenergien von 284,4, 286,7, 289,4 sowie 291,2 eV befinden (Abbildung II-11 d)). Dementsprechend liegt der Anteil von Kohlenstoffatomen mit  $sp^3$ -Hybridisierung im Falle der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien unter die Nachweisgrenze des XPS, sodass basierend auf dem höheren Anteil an  $sp^2$ -Hybridisierung von einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit auszugehen ist.<sup>[363,388]</sup> Des Weiteren kann für die nativen CNH-Materialien ein Sauerstoffanteil von 5,9 % bestimmt werden, der sich durch die Behandlung der CNH-Materialien bei 600 °C unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 4,9 % reduziert.<sup>[384]</sup> Somit können mit Hilfe der XPS-Untersuchung Hinweise auf eine erfolgreiche Öffnung der CNH-Materialien durch die thermische Behandlung unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre gewonnen werden, da sowohl der Sauerstoffgehalt reduziert als auch der Anteil an  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff gegenüber der nativen CNH-Materialien erhöht ist.<sup>[363,384]</sup> Die Messung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme der nativen CNH-Materialien resultiert in einer Adsorptionsisotherme Typ IVa (Abbildung II-12 a)). Während bei relativ hohen Drücken eine Hysterese erkennbar ist, wird durch den Anstieg der Adsorption bei geringen Drücken das Verhalten mikroporöser Materialien widerspiegelt. Zudem weist der Kurvenverlauf auf eine Adsorption in den Zwischenräumen und der äußeren Oberfläche der CNH-Materialien hin, was mit literaturbekannten Daten für ungeöffnete CNH-Materialien übereinstimmt.<sup>[369,381,382,396]</sup>

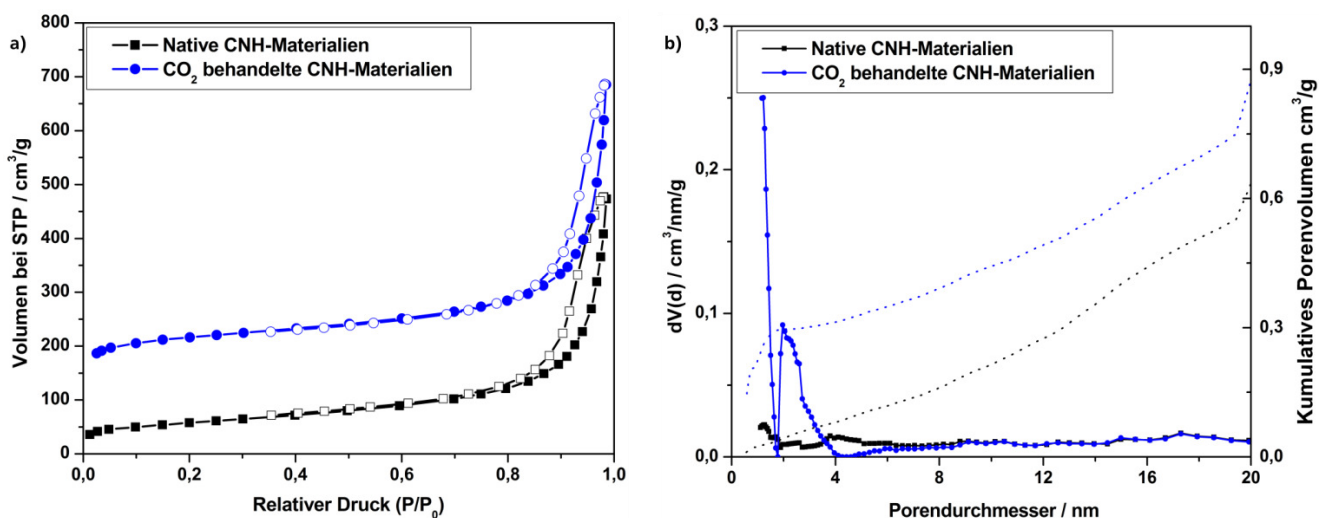


Abbildung II-12: a) N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien. Die geschlossenen Kreise repräsentieren die Adsorption, wohingegen die offenen Symbole die Desorption widerspiegeln. b) NLDFT-Porenverteilungsanalyse nativer und CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien. Die gepunkteten Linien stellen das kumulative Porenvolumen dar.

Dies wird auch mittels NLDFT-Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung bestätigt, da keine Signale im Bereich von 2-4 nm zu beobachten sind (Abbildung II-12 b)). Signale in diesem Größenbereich wären aufgrund des Durchmessers der CNH-Materialien von 2-4 nm als Nachweis für geöffnete CNH-Materialien zu erwarten. Die spezifische Oberfläche der nativen CNH-Materialien beträgt nach Brunauer-Emmett-Teller 202 m<sup>2</sup>/g. Im Vergleich dazu zeigt die Adsorptionsisotherme der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien zum einen Parallelen in ihrer Form auf, sodass auch diese Isotherme dem Typ IVa zuordenbar ist und ein Indiz für den Strukturerhalt der aggregierten CNH-Materialien darstellt (Abbildung II-12 b)).<sup>[371,382,384]</sup> Zum anderen sind signifikante Unterschiede festzustellen, da sich die Adsorption bei geringen Drücken im Falle CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien in einem deutlich höheren Bereich befindet. Auf Basis der BET-Messung wurde für CO<sub>2</sub> behandelte CNH-Materialien eine spezifische Oberfläche von 808 m<sup>2</sup>/g ermittelt, die dem vierfachen Wert nativer CNH-Materialien entspricht und damit auf die Öffnung der CNH-Materialien durch die CO<sub>2</sub>-Behandlung schließen lässt.<sup>[381,382,397]</sup>

Des Weiteren erfolgte die Untersuchung der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien auf ihre Fähigkeit CO<sub>2</sub> bei hohen Drücken zu adsorbieren (Abbildung II-13).<sup>[397]</sup>

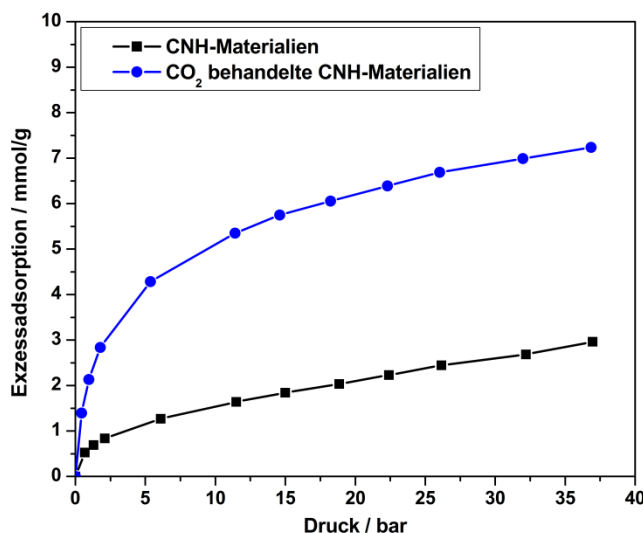


Abbildung II-13: Verlauf der CO<sub>2</sub>-Adsorption für native und geöffnete CNH-Materialien bei hohen Drücken.

Während bei den nativen CNH-Materialien bis zu einem niedrigen Druck von zwei bar einzig die Adsorptionsplätze innerhalb der mikroporösen Zwischenräume aggregierter CNH-Materialien vollständig gefüllt sind, wird bei hohen Drücken die äußere nicht poröse Oberfläche der CNH-Materialien belegt. Dies lässt sich sehr gut anhand des linearen Verlaufs der Isotherme, die auf eine Schicht-für-Schicht-Adsorption hindeutet, erkennen.<sup>[397]</sup> Für die CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien ist ein sehr steiler Verlauf der Isotherme bei niedrigen und ein geringfügig abweichender Verlauf bei hohen Drücken gegenüber den nativen CNH-Materialien zu beobachten. Dieses Adsorptionsverhalten lässt sich auf die Öffnung der CNH-Materialien und die neu generierten Adsorptionsplätze innerhalb des aggregierten CNH-Materials zurückführen, sodass von einer Kombination aus der Adsorption in Mikroporen und einer Schicht-für-Schicht-Adsorption auszugehen ist.<sup>[381,397]</sup> Insgesamt kann durch die Öffnung der CNH-Materialien, basierend auf der thermischen Behandlung nativer CNH-Materialien unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre, etwa die dreifache Menge an CO<sub>2</sub> bei hohen Drücken adsorbiert werden.<sup>[397]</sup>



Letztlich kann durch die Untersuchung des Gasadsorptionsverhaltens der CNH-Materialien auf eine veränderte Struktur der CNH-Materialien, z. B. geöffnete Spitzenstrukturen oder auch die Erzeugung defektreicher Oberflächenstrukturen die neue Adsorptionsplätze darstellen, durch die CO<sub>2</sub>-Behandlung geschlossen werden.

## II-2.2 Elektrochemische Charakterisierung der CNH-Materialien

Aufgrund der Struktur der CNH-Materialien, ihrer Leitfähigkeit, Oberfläche und hohem Produktionsmaßstab mit 90 % Reinheit werden die CNH-Materialien im Verlauf der Arbeit auf ihre Anwendung als Anodenmaterial und möglichen Ersatz von Graphit in Li-Ionen-Batterien untersucht.<sup>[359,360,363,374,376,388]</sup>

Des Weiteren wurde das Potenzial CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien als Anodenmaterial ermittelt, da sich ihre vergrößerte spezifische Oberfläche sowie gestiegene Zahl möglicher Adsorptionsplätze vorteilhaft auf die Wechselwirkung mit Li-Ionen auswirken könnte.<sup>[363,364]</sup> Hieraus resultierend müsste durch die Verwendung geöffneter CNH-Materialien als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Zellen im Vergleich zu den nativen CNH-Materialien ein Leistungszuwachs zu generieren sein.

Zur Präparation der verwendeten Elektroden wurden sowohl die nativen als auch CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien in Wasser suspendiert und auf Kupferfolie als Stromableiter aufgetragen. Infolge der bemerkenswerten Wechselwirkung zwischen den CNH-Materialien und der Kupferfolie wurde kein Binder zur Haftung der CNH-Materialien auf der Kupferfolie benötigt. Dementsprechend handelt es sich im Falle der CNH-Materialien um ein komplett additivfreies System, wodurch ihre elektrochemischen Leistungsdaten und ihr Zyklisierungsverhalten ohne Fremdeinflüsse ersichtlich werden. Außerdem wäre beim Einsatz der CNH-Materialien in Li-Ionen-Batterien der Gewichtsvorteil eines solchen Systems ohne Additive gegenüber konventionellen Materialien mit Binder und leitfähigem Additiv nicht zu vernachlässigen. Die elektrochemische Charakterisierung der CNH-Materialien erfolgte durch galvanostatische Zyklisierung mit Potentialgrenze im Bereich von 0,01 bis 3 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) mit verschiedenen Lade- und Entladeraten in Bezug zur theoretischen Kapazität von Graphit (372 mAh/g) und Lithium als Referenz- sowie Gegenelektrode.<sup>[1,68]</sup>

Die Entlade-Ladekurven der ersten zwei Zyklen der nativen sowie CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien bei einer C-Rate von 1C zeigen das nach Lai *et al.* aus der Literatur bekannte Spannungsprofil von CNH-Materialien (Abbildung II-14).<sup>[357]</sup>

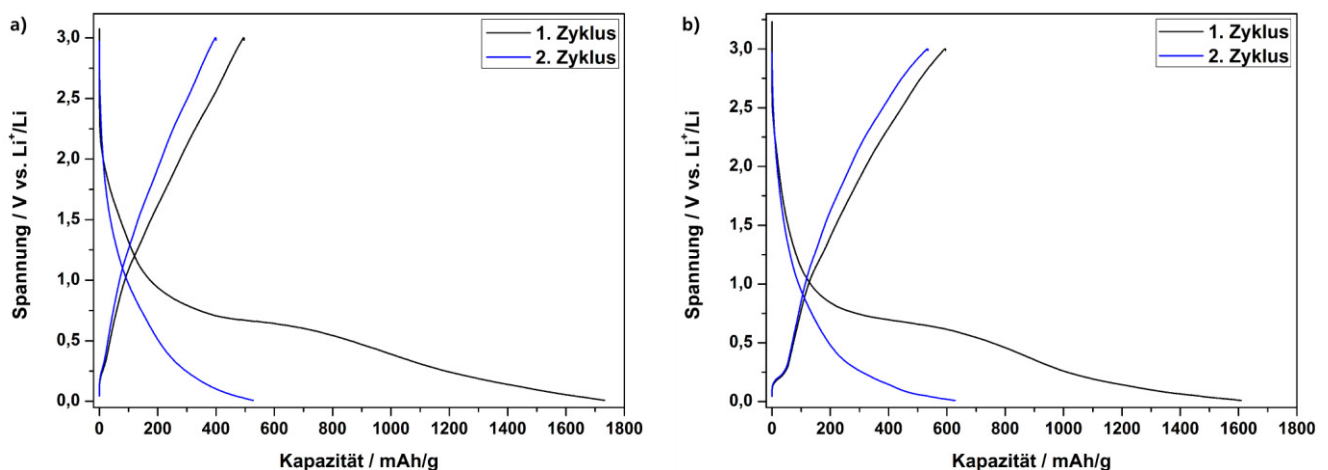


Abbildung II-14: Entlade-Ladekurven der nativen CNH-Materialien (a)) und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien (b)) bei einer C-Rate von 1C. Die Entladung entspricht der Aufnahme von Lithium-Ionen durch die CNH-Materialien.

Für die Entladung der Li-Ionen-Zelle, die der Bindung von Li-Ionen durch die CNH-Materialien entspricht, resultieren für die nativen CNH-Materialien im ersten und zweiten Zyklus Kapazitäten von 1730 und 520 mAh/g (Abbildung II-14 a)). Im Vergleich hierzu befinden sich die Entladekapazitäten der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien bei 1610 sowie 630 mAh/g und sind damit höher einzustufen (Abbildung II-14 b)). Der Kapazitätsverlust, der sowohl bei den nativen als auch CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien innerhalb der ersten zwei Zyklen auftritt, ist der Zersetzung des Elektrolyten an der Oberfläche der Arbeitselektrode sowie der Bildung der SEI zuzuschreiben.<sup>[1,68,358]</sup> Die Bildung der SEI während des ersten Zyklus ist anhand des Plateaus zwischen einer Spannung von 0,9 bis 0,3 V zu erkennen, das nach der Bildung der SEI im zweiten Zyklus nicht mehr zu beobachten ist. Insgesamt lässt der Spannungsverlauf bei der Entladung der Li-Ionen-Zellen, ähnlich zu den Entladekurven amorpher Kohlenstoffe, auf die Bindung von Li-Ionen durch Li·C·H-Wechselwirkungen oder die Adsorption an Graphenschichten, wie den Seitenwänden der CNH-Materialien, schließen.<sup>[2,68,79]</sup> Demgegenüber steht das Plateau bei einer Spannung von ungefähr 0,2 V bei der Ladung, das der Lithium-Freisetzung aus den CNH-Materialien entspricht und auf die Wechselwirkung von Li-Ionen mit graphitischen Anteilen der CNH-Materialien zurückzuführen sein kann (Abbildung II-15).<sup>[1,2,68,350,352]</sup>

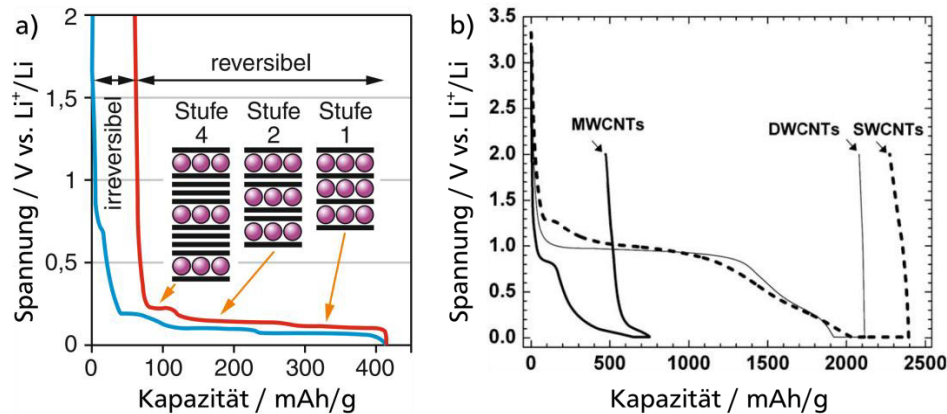


Abbildung II-15: Entlade-Ladekurven von Graphit (a)) und verschiedener CNT-Typen (b)). Anhand von a) ist der Stufenprozess zur (De-)Interkalation von Li-Ionen in/aus Graphit zu erkennen, der unterhalb von 0,2 V stattfindet.<sup>[2]</sup> Im Gegensatz dazu zeigt b) die Spannungsprofile der Wechselwirkung zwischen Li-Ionen und CNTs abhängig von der Anzahl ihrer Seitenwände.<sup>[350]</sup>

Dies geht aus dem Prozess der (De-)Interkalation von Li-Ionen in/aus Graphit hervor, der unterhalb von 0,2 V über mehrere Stufen erfolgt und ein entsprechendes Plateau erzeugt (Abbildung II-15 a)).<sup>[1,2,68]</sup> Im Vergleich zu reinem Graphit sollte die mäßige Ausprägung dieses Plateaus im Falle der CNH-Materialien mit den geringen Mengen ungeordneter Graphenschichten im Zentrum des aggregierten CNH-Materials und graphitischen Verunreinigungen zu erklären sein.<sup>[369,370,373]</sup> Diese Korrelation zwischen dem Maß an graphitischen Anteilen innerhalb einer Kohlenstoffstruktur und der Ausprägung des Plateaus bei 0,2 V, resultierend aus der (De-)Interkalation der Li-Ionen, kann anhand der Entlade-Ladekurven von CNTs nachvollzogen werden (Abbildung II-15 b)).<sup>[350]</sup> So zeigen die Entlade-Ladekurven einwandiger und zweiwandiger Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs bzw. DWCNTs) keine Anzeichen eines Plateaus während der Entladung oder Ladung der Li-Ionen-Zelle. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Bindungsmechanismus dieser CNTs auf der Adsorption von Li-Ionen an ihren Wänden, auf Li·C·H-Wechselwirkungen sowie auf Wechselwirkung mit COO-Funktionalitäten beruhen kann.<sup>[1,68,79,350,398]</sup> Im Gegensatz dazu bietet der mehrwändige Aufbau der CNTs (MWCNTs), ähnlich zu den gestapelten Graphenschichten des Graphits, die Möglichkeit zur (De-)Interkalation von Li-

Ionen, was durch das Auftreten des Plateau unterhalb von 0,2 V belegt wird (Abbildung II-15 b)).<sup>[350]</sup> Das Zyklierungsverhalten der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien über 200 Zyklen mit konstantem Lade- und Entladestrom sowie bei verschiedenen C-Raten ist in Abbildung II-16 gezeigt. Anhand des Kapazitätsverlaufs über mehrere Zyklen ist die Reduzierung der Kapazität bis zum 40. Zyklen zu beobachten, auf welche die Stabilisierung der Kapazität mit höherer Zyklenzahl folgt (Abbildung II-16 a)).

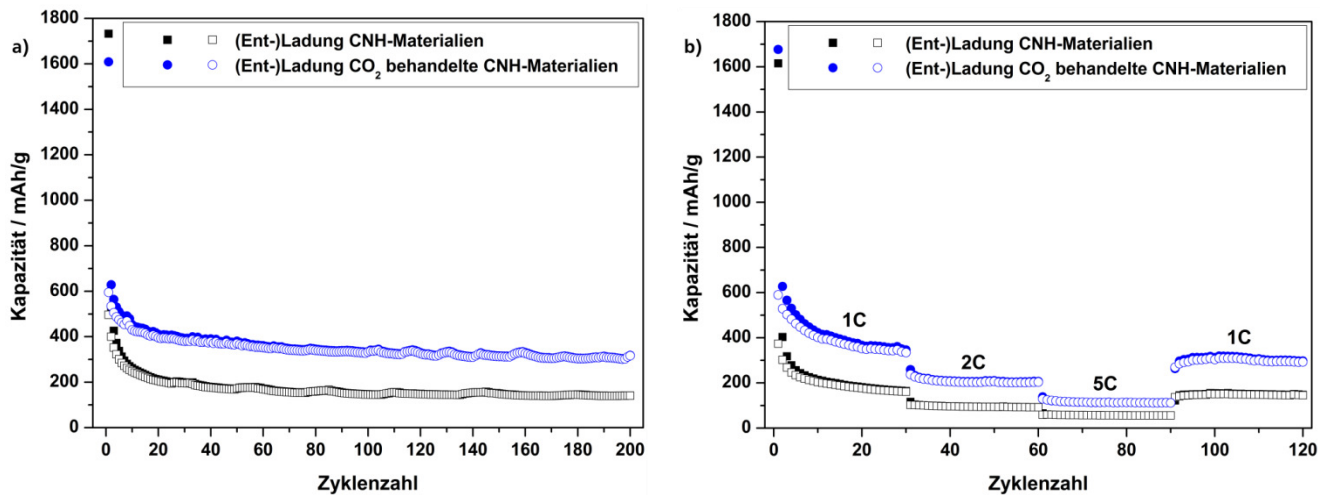


Abbildung II-16: Zyklierungsverhalten der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien bei einer konstanten Rate von 1C (372 mA/g, a)) und im Verlauf verschiedener C-Raten (b)).

So wird eine Entlade- und Ladekapazität von 140 bzw. 141 mAh/g nach 200 Zyklen für die nativen CNH-Materialien erhalten, was einer Coulomb-Effizienz von 99,3 % entspricht. Im Vergleich dazu weisen die CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien zwar ein ähnliches Zyklierungsverhalten auf, zeigen jedoch signifikant höhere Kapazitäten. Ihre Entlade- sowie Ladekapazität beträgt am Ende der 200 Zyklen 316 bzw. 317 mAh/g bei einer C-Rate von 1C und resultiert in einer Coulomb-Effizienz von 99,7 %. Folglich ist durch die CO<sub>2</sub>-Behandlung der nativen CNH-Materialien eine Steigerung der Kapazität von 125 % gegenüber den nativen CNH-Materialien zu erzielen. Dies lässt sich auf das Öffnen der CNH-Materialien, die damit einhergehende Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, die Erzeugung einer gesteigerten Zahl an Adsorptionsplätzen für Li-Ionen sowie einer möglichen Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit zurückführen.<sup>[79,363,364]</sup> Dementsprechend ist durch die elektrochemische Charakterisierung der CNH-Materialien der zuvor erwartete positive Effekt ihrer Öffnung mittels thermischer Behandlung unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf ihre Kapazität zu bestätigen. Zudem ist hervorzuheben, dass die Entladekapazität der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien nach 200 Zyklen und einer C-Rate von 1C bei 316 mAh/g liegt. Somit befindet sich ihre Entladekapazität nach 200 Zyklen nahe der theoretischen Kapazität von Graphit mit 372 mAh/g und zeigt das Potenzial der CNH-Materialien zur Anwendung als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien.

Erfolgt die Zyklierung der CNH-Materialien bei C-Raten von 1C, 2C, 5C und erneut 1C, werden für die nativen CNH-Materialien Entladekapazitäten von durchschnittlich 164, 93, 56 und 147 mAh/g erhalten, wohingegen die Entladekapazitäten der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien 347, 207, 112 und 297 mAh/g betragen (Abbildung II-16 b), Tabelle II-1). Demnach zeigen auch diese Messungen bei unterschiedlichen C-Raten die hohe Leistung der mittels CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien, deren Kapazität mindestens dem doppelten Wert der nativen CNH-Materialien entspricht (Tabelle II-1). Außerdem wird die gute Zyklierbarkeit der CNH-Materialien demonstriert, da sich die Kapazitäten der 1C-

Raten während der Zyklen 1-30 und den Zyklen 90-120, trotz einer Erhöhung der C-Rate auf bis zu 5C, auf einem Niveau befinden. Des Weiteren ist die verbesserte Leistung der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien daran zu erkennen, dass sich die Entladekapazität bei einer C-Rate von 5C mit 112 mAh/g zwischen den Entladekapazitäten der nativen CNH-Materialien bei C-Raten von 1C und 2C positioniert. Zusätzlich wird durch die vergleichbaren Endkapazitäten der Zyklierung bei einer konstanten C-Rate von 1C mit 316 mAh/g (Abbildung II-16 a)) und 297 mAh/g bei verschiedenen C-Raten (Abbildung II-16 b)) nochmals die gute Zyklierbarkeit und Reversibilität nativer sowie CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien verdeutlicht.

Tabelle II-1: Entladekapazitäten der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien abhängig von der verwendeten C-Rate.

C-Rate	1C	2C	5C	1C
Entladekapazität nativer CNH-Materialien / mAh/g	164	93	56	147
Entladekapazität CO <sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien / mAh/g	347	207	112	297
Kapazitätssteigerung der CO <sub>2</sub> behandelten gegenüber nativen CNH-Materialien / %	111	122	100	102

Um die Leistung nativer und CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien einordnen zu können, empfiehlt sich der Vergleich mit anderen Kohlenstoffmaterialien, deren Einsatz als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien bereits untersucht wurde. Durch diesen Vergleich ist festzustellen, dass die Kapazität CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien mindestens auf dem Niveau von Anodenmaterialien wie Kohlenstoffnanoröhren oder -nanofasern anzusiedeln ist.<sup>[350,351,399–402]</sup> So werden beispielsweise für mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren Kapazitäten von ungefähr 250 mAh/g bei Stromdichten von 35 mA/g (~0,1C) beschrieben<sup>[399]</sup> und für dreidimensional angeordnete freistehende Kohlenstoffnanoröhren 251 mAh/g bei einer C-Rate von 1C erreicht.<sup>[351]</sup> Im Falle von elektrogesponnenen und hohlen Kohlenstoffnanofasern sind Kapazitäten von ~130 mAh/g bei 1C<sup>[401]</sup> sowie ~390 mAh/g nach zehn Zyklen bei einer Stromdichte von 50 mA/g bekannt.<sup>[402]</sup> Infolgedessen sollten sich insbesondere die geöffneten CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien eignen.

Jedoch erwies sich die Reproduktion der beschriebenen Daten bei der Verwendung nativer sowie CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Zellen als schwierig. Dies zeigt sich anhand der Messdaten verschiedener Li-Ionen-Zellen, deren Kapazitäten signifikante Schwankungen aufweisen (Abbildung II-17). So befinden sich die Entladekapazitäten nativer CNH-Materialien in einem Bereich von 108 bis 180 mAh/g nach 200 Zyklen, was in einer Abweichung von 66 % resultiert. Für die CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien ergeben sich hingegen Entladekapazitäten von 235 bis 339 mAh/g nach 200 Zyklen, die im Vergleich zu den nativen CNH-Materialien entsprechend höher sind, aber auch um etwa 45 % voneinander divergieren. Aus diesem Grund wurden zum bisher diskutierten Zyklierungsverhalten der CNH-Materialien Daten einer Messung im Bereich der durchschnittlichen Kapazität verwendet (graue Kurve, Abbildung II-17 a), b)). Somit erfolgte die Diskussion der bisherigen Daten jeweils anhand von Messung 3 für native und CO<sub>2</sub> behandelte CNH-Materialien (vgl. Abbildung II-17 c), d)).

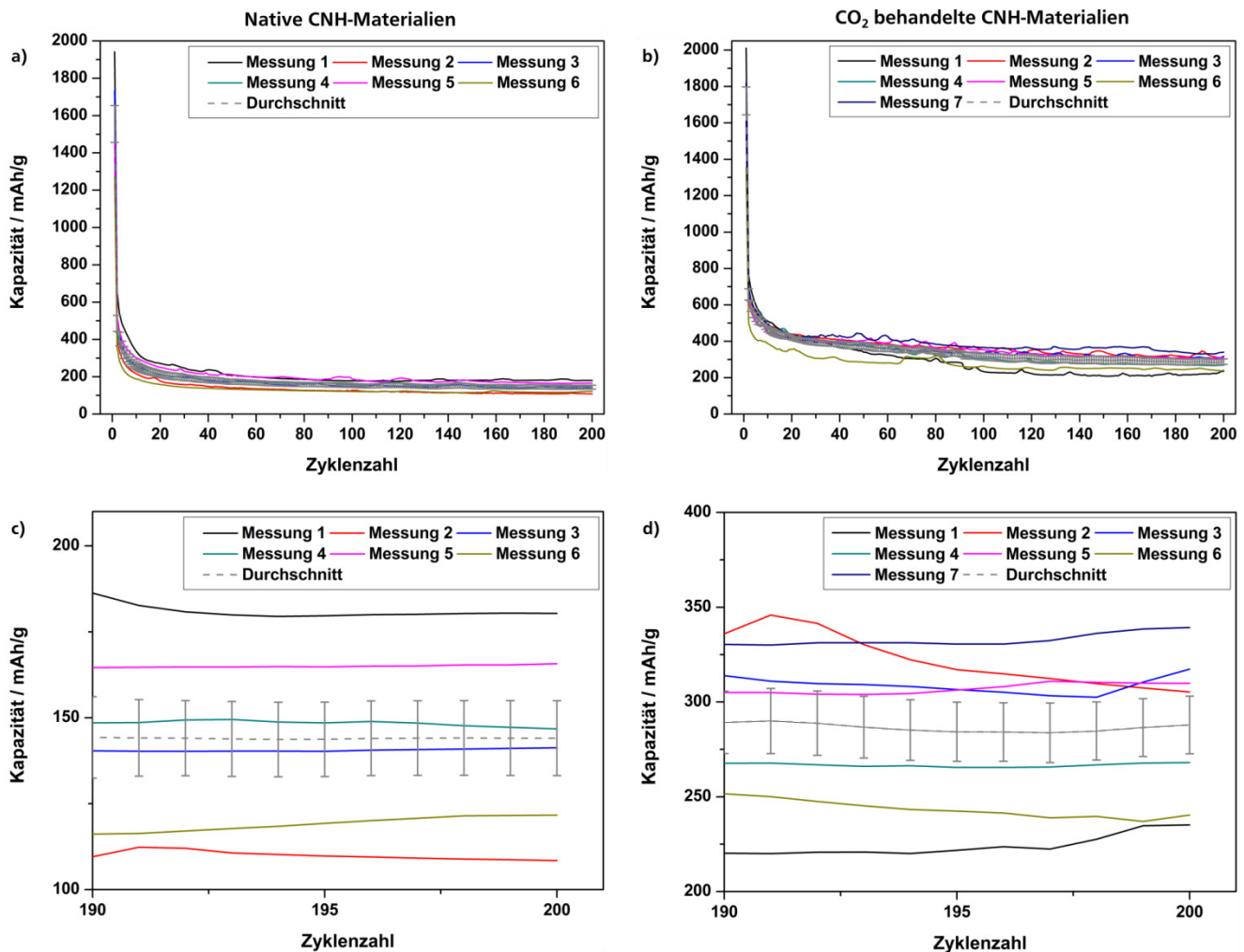


Abbildung II-17: Übersicht der Entladekapazitäten verschiedener Li-Ionen-Zellen basierend auf nativen sowie CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien bei einer konstanten C-Rate von 1C (a, b)). c), d) zeigen einen vergrößerten Ausschnitt der letzten Zyklen der jeweiligen Messungen.

Um die Ursache der ermittelten Schwankungen zu identifizieren, wurden die CNH-Materialien im Folgenden nochmals näher mit geeigneten Methoden untersucht. Damit ein Einfluss der binderfrei präparierten Arbeitselektroden trotz der ausgezeichneten Haftung der CNH-Materialien auf Kupferfolie auszuschließen war, fanden Experimente mit PVDF als Binder statt. Dazu wurden die CNH-Materialien in einem Massenverhältnis von 9:1 mit PVDF in NMP vermischt, auf Kupferfolie aufgetragen und analog zur binderfreien Präparation zyklisiert.

Im Fall der nativen CNH-Materialien liegt die Entladekapazität bei Verwendung des Binders zur Elektrodenpräparation im Bereich von 90 bis 280 mAh/g nach 200 Zyklen, was einer Abweichung von etwa 210 % zwischen niedrigster und höchster Entladekapazität entspricht (Abbildung II-18 a)). Demgegenüber wird für die CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien eine um bis zu 88 % variierende Entladekapazität von 191 bis 360 mAh/g am Ende der Zyklisierung erhalten (Abbildung II-18 b)).



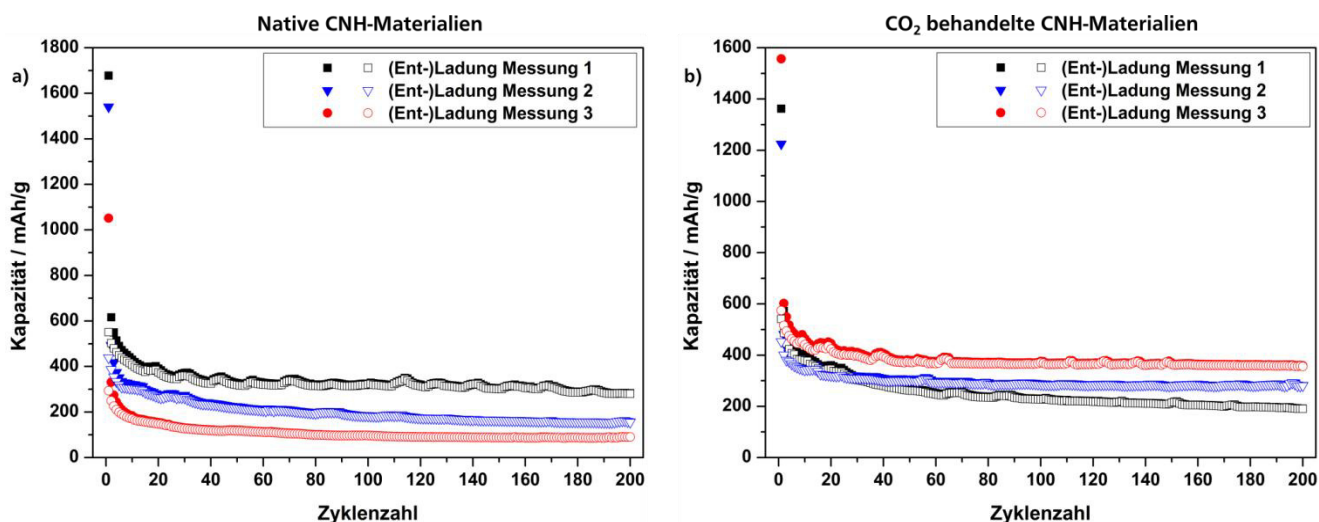


Abbildung II-18: Zyklierungsverhalten nativer (a)) und CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien (b)) unter Einsatz des Binders PVDF zur Präparation der Arbeitselektroden.

Somit resultiert aus dem Einsatz des Binders PVDF zum einen keine Reduzierung der beobachteten schwankenden Kapazitäten. Eher ist bei der Betrachtung der prozentualen Abweichung der Entladekapazitäten für native und CO<sub>2</sub> behandelte CNH-Materialien von 210 und 88 % unter Einsatz des Binders vergleichend zur binderfreien Präparation mit Abweichungen von 66 bzw. 45 % von einer Verschlechterung auszugehen. Zum anderen ist durch die Verwendung des Binders kein signifikanter Einfluss auf die Höhe der Kapazitäten und die Tendenz der Leistungssteigerung durch das Öffnen der CNH-Materialien zu registrieren. Aus diesem Grund stellt die binderfreie Elektrodenpräparation der CNH-Materialien nach wie vor die Methode der Wahl dar.

Zur weiteren Untersuchung der CNH-Materialien wurde die Cyclovoltammetrie verwendet, die Hinweise auf mögliche Inhomogenitäten oder Verunreinigungen der CNH-Materialien, welche die Kapazität beeinflussen können, anzeigen sollte.<sup>[1,193,194]</sup> Im ersten Zyklus des Cyclovoltammogramms nativer CNH-Materialien ist ein intensives Signal bei 0,36 V im kathodischen Ast zu erkennen, das sich im zweiten Zyklus nicht mehr beobachten und demnach der Zersetzung des Elektrolyten und Ausbildung der SEI zuordnen lässt (Abbildung II-19).<sup>[1,68,357,358]</sup> Das zweite Reduktionssignal der CNH-Materialien tritt bei ca. 0,02 V auf und ist generell der Bindung von Li-Ionen durch Kohlenstoffmaterialien, beispielsweise beruhend auf der Adsorption, zuzuschreiben.<sup>[1,68,350]</sup> Die dazugehörige Oxidation der CNH-Materialien bzw. Freisetzung der Li-Ionen findet im Spannungsbereich bei etwa 0,25 V statt.<sup>[68,350,357,360]</sup> Die schwachen Signale für Redoxreaktionen bei Spannungen größer als 0,5 V sind auf Wechselwirkungen von Li-Ionen mit Defekten und Heteroatomen, wie Wasserstoff und Sauerstoff, innerhalb der CNH-Materialien zurückzuführen.<sup>[79,403–405]</sup> Bei genauerer Betrachtung des Cyclovoltammogramms ist ein scharfes Signal bei 0,25 V im anodischen Ast zu erkennen, das nicht dem typischen Verhalten von CNH-Materialien zugeordnet werden kann und im Verlauf der Zyklierung ansteigt.<sup>[357,360]</sup> Basierend auf dessen Position sowie der Reversibilität des Signals, sollte sich das Signal der Deinterkalation von Li-Ionen aus graphitischen Strukturen, die typischerweise stufenartig bei etwa 0,2 V erfolgt (vgl. Abbildung II-15), zuordnen lassen.<sup>[1,68,350,357]</sup> Infolgedessen könnte das Signal verglichen mit anderen in der Literatur beschriebenen Cyclovoltammogrammen von CNH-Materialien auf einen erhöhten Teil graphitischer Verunreinigungen hinweisen.<sup>[357,360]</sup> In Übereinstimmung mit dieser Annahme war bereits bei den Entlade-Ladekurven der CNH-Materialien die Existenz graphitischer Strukturen anhand des Spannungsplateaus bei etwa 0,2 V festzustellen, sodass hier ein erster manifes-

ter Hinweis auf eine mögliche Ursache der fluktuierenden Kapazitäten der Li-Ionen-Zellen vorlag.<sup>[357,358]</sup>

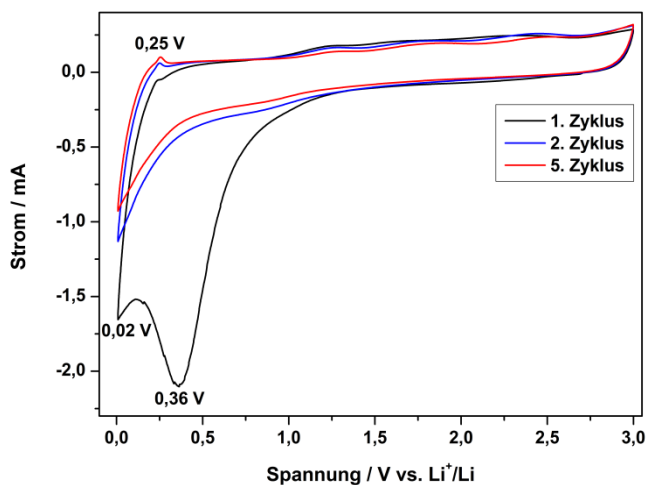


Abbildung II-19: Cyclovoltammogramm nativer CNH-Materialien im Bereich von 0,01-3 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 µV/s.

Entsprechend der These, dass die fluktuierenden Messergebnisse der Li-Ionen-Zellen mit CNH-Materialien als Aktivmaterial auf graphitischen Verunreinigungen, die z.B. bei der Synthese der CNH-Materialien entstehen, beruhen, wurden die CNH-Materialien mittels Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht (Abbildung II-20). Diese Charakterisierungsmethode bot sich an, da sich mit ihrer Hilfe graduelle Änderungen in der Struktur und Morphologie identifizieren lassen und damit Aussagen zu möglichen Inhomogenitäten in der Probe getroffen werden können.<sup>[257,259,392]</sup> Jedoch waren anfangs auch bei erneuter Analyse der CNH-Materialien mit der Mikro-Raman-Spektroskopie keine Hinweise auf Verunreinigungen oder Abweichungen im Kohlenstoffmaterial ersichtlich. Allerdings zeigte sich, dass mit Veränderung der Messposition innerhalb der CNH-Materialien stark unterschiedliche Intensitätsverhältnisse von D- und G-Bande erhalten wurden. So konnten für die Raman-Spektren nativer CNH-Materialien aus einer Probe und einer Charge für die Intensitätsverhältnisse von D- zu G-Bande signifikant abweichende Werte von 0,78, 0,95 und 1,14 ermittelt werden (Abbildung II-20 a)). Diese Differenzen der I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnisse sind auf die graphitischen Anteile der CNH-Materialien zurückzuführen, die sich sowohl optisch als auch mittels Raman-Spektroskopie durch unterschiedliche Oberflächenstrukturen nachweisen lassen (Abbildung II-20 b)).<sup>[387,406]</sup> Entsprechend zeigt das Raman-Spektrum der analysierten hellen Oberflächenstrukturen ein I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnis von 0,19 und eine intensive 2D-Bande (Abbildung II-20 c)). Da zur Präparation der Elektroden für Li-Ionen-Zellen nur ungefähr ein Milligramm der CNH-Materialien verwendet wird, können die variierenden graphitischen Anteile der CNH-Materialien einen deutlichen Einfluss auf die Leistung der Li-Ionen-Zelle ausüben. Aus diesem Grund sollten die native CNH-Materialien nur vor ihrem Einsatz als Elektrodenmaterial aufgereinigt werden, um die eine Abtrennung der graphitischen Anteile zu erzielen.<sup>[368]</sup>

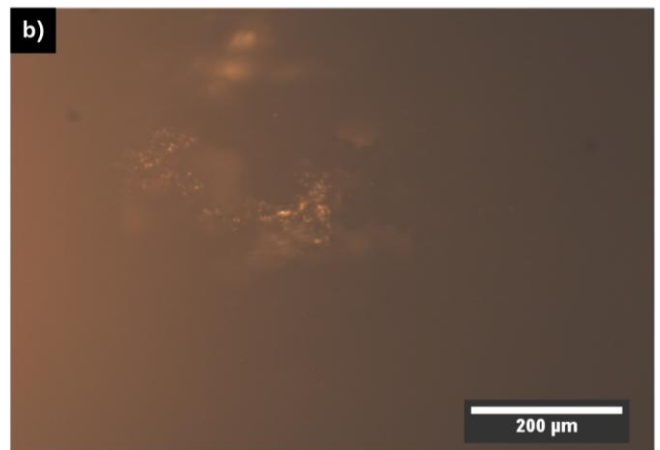
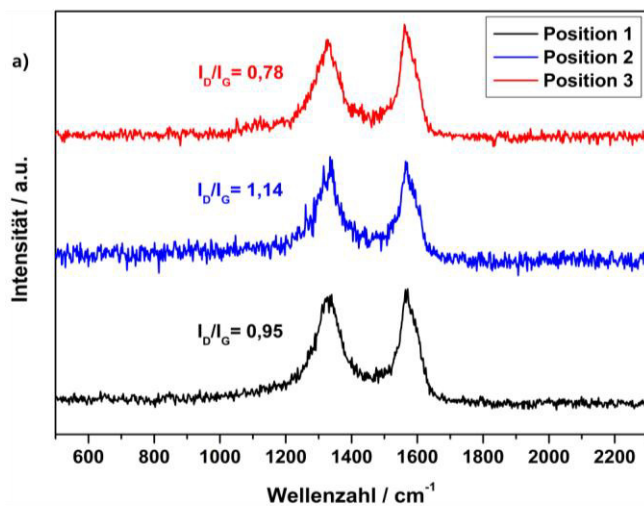
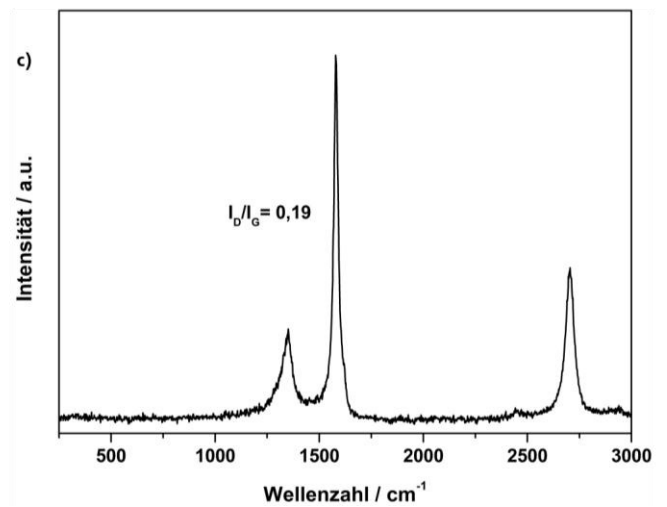


Abbildung II-20: Raman-Spektren der nativen CNH-Materialien, gemessen an drei verschiedenen Position der identischen Probe mit Hilfe der Mikro-Raman-Spektroskopie (a)). b) zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme der inhomogen verteilten graphitischen Strukturen innerhalb nativer CNH-Materialien. Anhand von c) ist das Raman-Spektrum der Oberflächenstrukturen aus b) zu erkennen.



### II-2.3 Charakterisierung der nativen CNH-Materialien nach der Aufreinigung

Bisher konnten sowohl für native als auch  $\text{CO}_2$  behandelten CNH-Materialien signifikante Abweichungen der Kapazitäten über verschiedene Li-Ionen-Halbzellen beobachtet werden, die möglicherweise auf die inhomogen verteilten graphitischen Strukturen innerhalb der CNH-Materialien zurückzuführen sind. Nach Bandow *et al.*<sup>[368]</sup> sollen diese graphitischen Anteile, die bei der Synthese der CNH-Materialien nicht zu vermeiden sind, durch die Zentrifugation der CNH-Materialien zu entfernen sein. Entsprechend ihrer Beschreibung befinden sich die CNH-Materialien nach der Zentrifugation mit einer Reinheit von über 95 % im Überstand, wohingegen die graphitischen Anteile sedimentieren. Die Analyse des Überstands, also der CNH-Suspension, erfolgte anschließend mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, wobei der charakteristische Reflex für Graphit bei  $2\theta = \sim 26^\circ$  nicht mehr zu beobachten und somit von einer Aufreinigung der CNH-Materialien auszugehen war.<sup>[368]</sup> Dementsprechend fanden auch in der vorliegenden Arbeit Versuche zur Aufreinigung der CNH-Materialien durch Zentrifugation bei 4000 Umdrehungen pro Minute für 20 Minuten statt.

Anhand der Untersuchung des Überstands der zentrifugierten CNH-Materialien mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ließen sich keine Unterschiede zwischen den CNH-Materialien vor und nach dem Zentrifugieren ermitteln (Abbildung II-21). Die Reflexe beider Pulverdiffraktogramme können eindeutig den graphitischen Strukturen mit der JCPDS-Kartennummer 41-1487 zugeordnet werden, sodass die erwartete Aufreinigung der CNH-Materialien, in dem von Bandow *et al.* beschriebenen Maß, nicht bestätigt werden konnte.

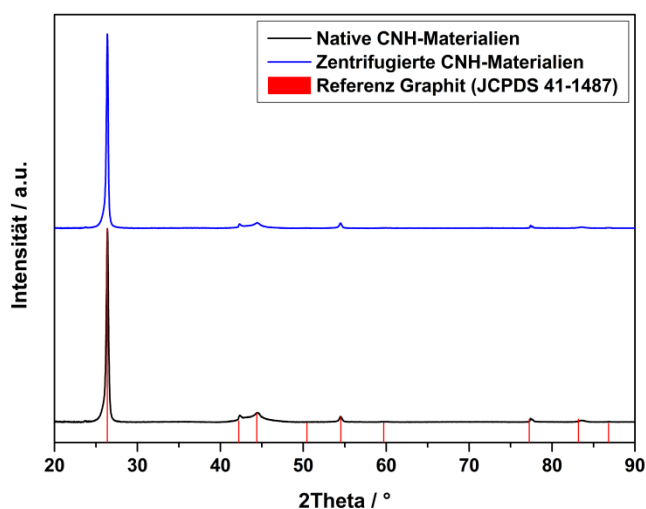


Abbildung II-21: Röntgenpulverdiffraktogramme der nativen und zentrifugierten CNH-Materialien.

Die Raman-Spektren der Proben von CNH-Materialien, die für 20 Minuten bei 4000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und auf Basis der Mikro-Raman-Spektroskopie untersucht wurden, zeigen unabhängig von der gewählten Messposition nahezu identische Bandenpositionen und -intensitäten (Abbildung II-22 a). Dementsprechend können für drei verschiedene Messpunkte innerhalb einer Probe Intensitätsverhältnisse von D- zu G-Bande mit Werten von 1,11, 1,11 und 1,12 ermittelt werden. Werden die  $I_D/I_G$ -Verhältnisse der zentrifugierten CNH-Materialien von etwa 1,1 mit den  $I_D/I_G$ -Verhältnissen der nativen CNH-Materialien vor der Zentrifugation von 0,78, 1,14 und 0,95 verglichen, ist von einer signifikant gestiegenen Homogenität der CNH-Materialien durch die Zentrifugation auszugehen. Diese gestiegene Homogenität der CNH-Materialien ist auch nach der Zentrifugation bei einer Umdrehungs-

zahl von 1000 Umdrehungen pro Minute bei gleichzeitig erhöhter Zentrifugationszeit festzustellen, da  $I_D/I_G$ -Verhältnissen von 1,07-1,09 bestimmt werden können (Abbildung II-22 b)). Des Weiteren reicht selbst eine Zentrifugation bei 1000 Umdrehungen pro Minute für eine Zeit von zehn Minuten aus um  $I_D/I_G$ -Verhältnisse von 1,10-1,12 zu erhalten (Abbildung II-22 c)).

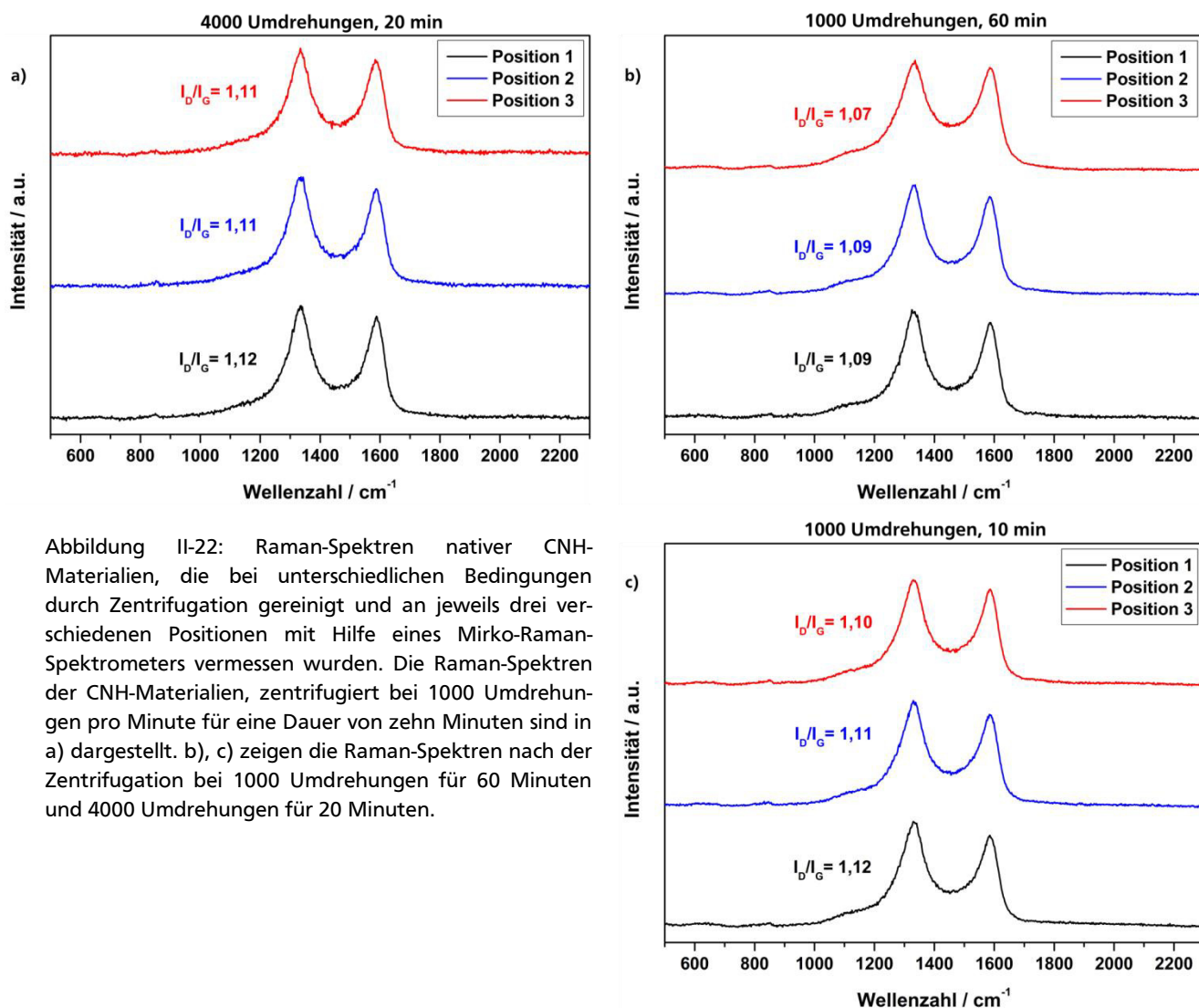


Abbildung II-22: Raman-Spektren nativer CNH-Materialien, die bei unterschiedlichen Bedingungen durch Zentrifugation gereinigt und an jeweils drei verschiedenen Positionen mit Hilfe eines Mikro-Raman-Spektrometers vermessen wurden. Die Raman-Spektren der CNH-Materialien, zentrifugiert bei 1000 Umdrehungen pro Minute für eine Dauer von zehn Minuten sind in a) dargestellt. b), c) zeigen die Raman-Spektren nach der Zentrifugation bei 1000 Umdrehungen für 60 Minuten und 4000 Umdrehungen für 20 Minuten.

Zur elektrochemischen Charakterisierung der zentrifugierten CNH-Materialien wurden sie in Wasser suspendiert, auf Kupferfolie aufgetragen und die resultierenden Arbeitselektroden im Spannungsbereich von 0,01 bis 3 V gegen Lithium als Referenz- und Gegenelektrode zyklisiert.

Das Cyclovoltammogramm der zentrifugierten CNH-Materialien entspricht der charakteristischen Form von CNH-Materialien, sodass im ersten Zyklus drei deutliche Signale bei Spannungen von 0,57, 0,02 sowie 0,25 V für die Ausbildung der SEI, die Bindung der Li-Ionen und deren Freisetzung erkennbar sind. (Abbildung II-23).<sup>[357,360]</sup> Zudem sind sowohl im kathodischen als auch anodischen Ast Signale aufwärts von 0,5 V ersichtlich, die auf Wechselwirkungen von Li-Ionen mit Defekten und/oder Heteroatomen innerhalb der CNH-Materialien zurückzuführen sein können.<sup>[79,403–405]</sup> Das scharfe Oxidations-signal, das für die nativen CNH-Materialien nahe 0,25 V ersichtlich war und den graphitischen Verunreinigungen zugeordnet wurde, ist nach der Zentrifugation der CNH-Materialien auch in späteren Zyklen nicht mehr zu beobachten.



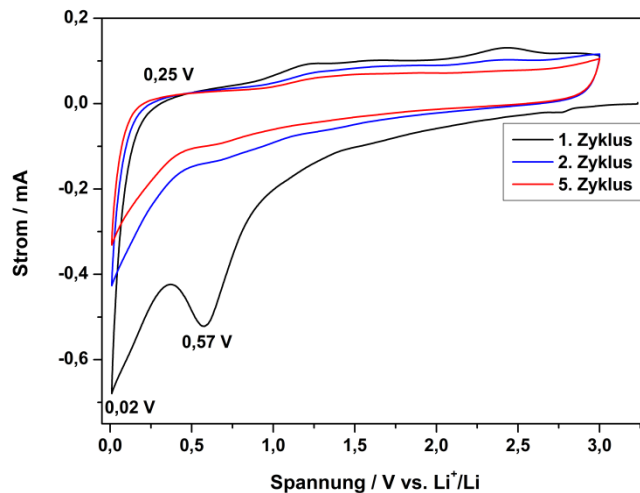


Abbildung II-23: Cyclovoltammogramm der zentrifugierten CNH-Materialien im Bereich von 0,01-3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  mit einer Vor-schubgeschwindigkeit von 200  $\mu\text{V}$ .

Die Entlade-Ladekurven der zentrifugierten CNH-Materialien zeigen, dass aus der galvanostatischen Zyklisierung bei einer C-Rate von 1C im ersten Zyklus Entlade- und Ladekapazitäten von 1778 und 453 mAh/g erhalten werden können, die im zweiten Zyklus auf 518 sowie 396 mAh/g sinken (Abbildung II-24). Dieser Verlust der Anfangskapazität ist auf die Bildung der SEI zurückzuführen, was an dem Plateau zwischen 0,3 und 0,9 V zu erkennen ist und mit den Beobachtungen der Cyclovoltammetrie übereinstimmt.<sup>[1,68,357,358]</sup> Des Weiteren ist das Plateau bei einer Spannung von etwa 0,2 V, das auf die graphitischen Inhomogenitäten hinweist, durch die Zentrifugation der CNH-Materialien signifikant reduziert und kaum zu erkennen. Dementsprechend lässt sich sowohl durch die Entlade-Ladekurven als auch das Cyclovoltammogramm der zentrifugierten CNH-Materialien die erwartete reduzierte Menge graphitischer Strukturen innerhalb der zentrifugierten CNH-Materialien bestätigen und der Effekt der Aufreinigung auf die elektrochemische Charakteristik der CNH-Materialien belegen.<sup>[68,350,352]</sup>

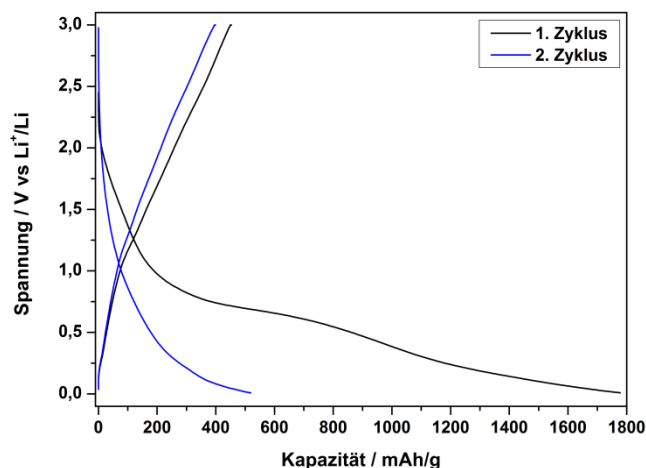


Abbildung II-24: Entlade-Ladekurven der zentrifugierten CNH-Materialien bei einer C-Rate von 1C.

Abschließend wird der Effekt der Zentrifugation auf das Zyklisierungsverhalten der CNH-Materialien über eine höhere Zyklenzahl und unter Betrachtung mehrerer Li-Ionen-Zellen bei einer C-Rate von 1C im Spannungsbereich von 0,01-3 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) analysiert. Der Verlauf der Kapazität mit steigender Zyklenzahl für die verschiedenen Li-Ionen-Zellen ist in Abbildung II-25 a) dargestellt und wird auf Ba-

sis von Messung 3, die nahezu der durchschnittlichen Kapazität der untersuchten Li-Ionen-Zellen entspricht, näher diskutiert (Abbildung II-25 b)).

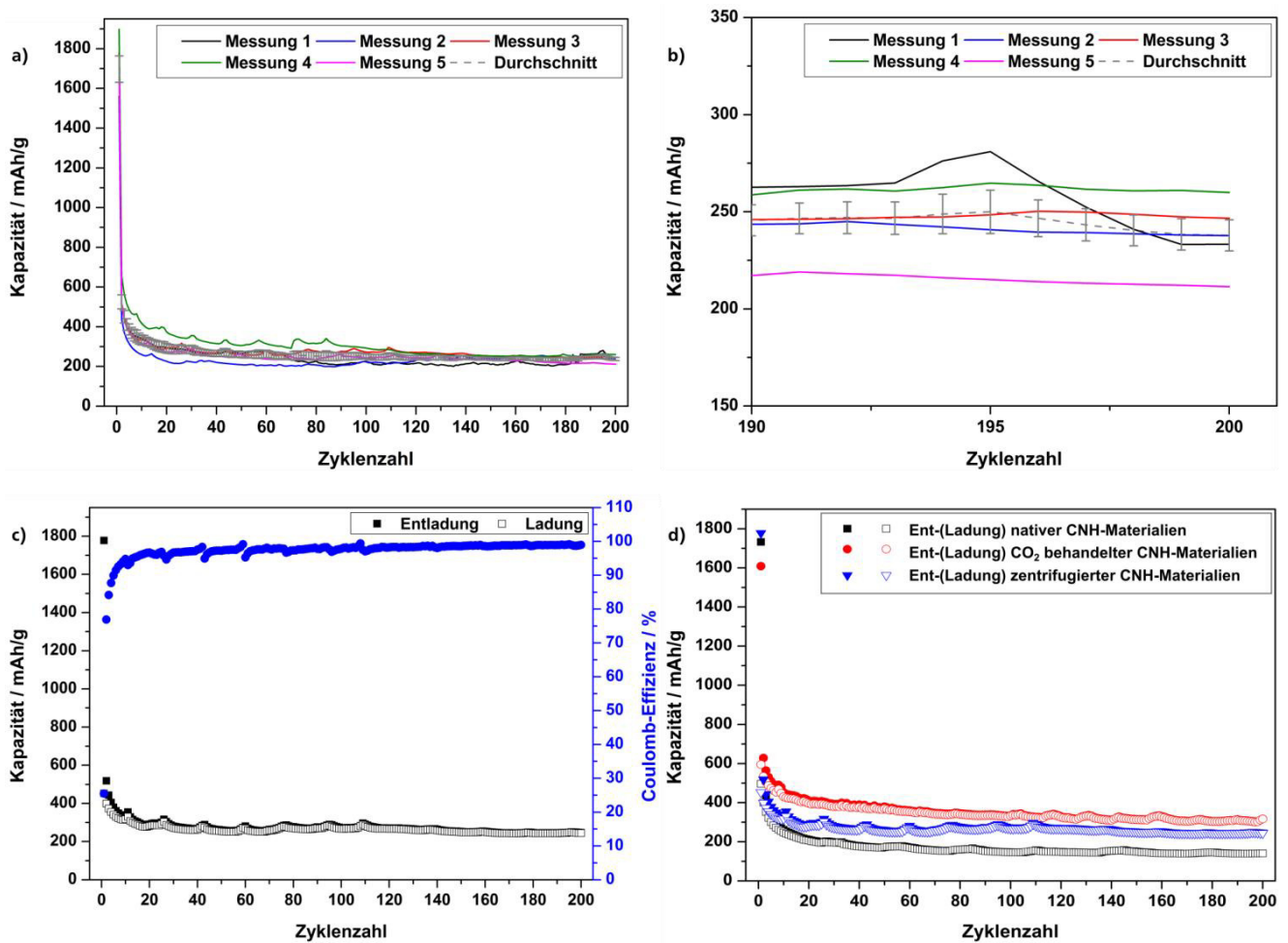


Abbildung II-25: Übersicht des Zyklierungsverhaltens zentrifugierter CNH-Materialien bei einer konstanten C-Rate von 1C. a) und b) zeigen das Zyklierungsverhalten verschiedener Li-Ionen-Zellen auf Basis zentrifugierter CNH-Materialien. Das Zyklierungsverhalten von Messung 3 ist in c) veranschaulicht und wurde zur Diskussion der Daten verwendet. Die Kapazitäten der unterschiedlichen CNH-Materialien sind anhand von d) gegenübergestellt.

Beim Vergleich der erhaltenen Daten zum Zyklierungsverhalten der zentrifugierten CNH-Materialien ist zum einen der für CNH-Materialien typische stabile Kapazitätsverlauf mit voranschreitender Zyklierung zu erkennen. Zum anderen wird der Effekt der Aufreinigung demonstriert, da die Endkapazitäten der zentrifugierten CNH-Materialien gegenüber den nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien über die verschiedenen Messungen hinweg in einem deutlich engeren Bereich liegen (Abbildung II-25 a), b)). Demzufolge sind für die Endkapazitäten der zentrifugierten CNH-Materialien nach 200 Zyklen Werte zwischen 211 bis 259 mAh/g zu erhalten, sodass eine maximale Abweichung von 25 % zu ermitteln ist. Vergleichend hierzu waren im Falle nativer und CO<sub>2</sub> behandelter CNH-Materialien Varianzen von 66 bzw. 45 % festzustellen, welche die Signifikanz der reduzierten Abweichung der Kapazitäten durch die nachträgliche Zentrifugation der CNH-Materialien verdeutlichen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Kapazität der zentrifugierten CNH-Materialien zwischen den Kapazitäten der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien einzuordnen ist. So beträgt die Entlade- bzw. Ladekapazität von Messung 3 nach Ende der 200 Zyklen 246 bzw. 244 mAh/g bei einer Coulomb-Effizienz von 99,2 % (Abbildung II-25 c), d)). Im Gegensatz dazu befinden sich die Entladekapazitäten

---

der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien bei 141 mAh/g bzw. 317 mAh/g nach 200 Zyklen (Abbildung II-25 d)). Folglich resultiert die Aufreinigung der CNH-Materialien in einer Kapazitätssteigerung von 74 % gegenüber den nativen CNH-Materialien, wohingegen die Entladekapazität der geöffneten CNH-Materialien 29 % über der der zentrifugierten CNH-Materialien liegt.

Hieraus ist einerseits zu schließen, dass durch die Reduzierung der graphitischen Anteile eine insgesamt verbesserte Wechselwirkung zwischen CNH-Materialien und Li-Ionen erzielt wird (Abbildung II-25 d)). Dementsprechend sollte die Kapazität der CNH-Materialien höher als die Kapazität von Graphit einzustufen sein, da sich mit erhöhtem graphitischem Anteil innerhalb der CNH-Materialien eine niedrigere Kapazität ergibt. Infolgedessen sollten die aufgereinigten CNH-Materialien im Vergleich zu nativen CNH-Materialien und Graphit als Anodenmaterial favorisiert werden. Andererseits können durch die Öffnung der CNH-Materialien mittels thermischer CO<sub>2</sub>-Behandlung die höchsten Kapazitäten der verschiedenen CNH-Materialien erhalten werden, deren Reproduktion sich jedoch als schwierig erweist. Aus diesem Grund wäre die Untersuchung einer Kombination aus aufgereinigten und geöffneten CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien zu empfehlen, da diese sowohl zu maximalen als auch reproduzierbaren Kapazitäten führen könnte.

---

## II-3 Zusammenfassung

---

Das Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit war die elektrochemische Charakterisierung *knospenähnlicher* CNH-Materialien, um ihren Einsatz als zukünftiges, Graphit ersetzendes Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien zu untersuchen. Dazu wurden sowohl native CNH-Materialien als auch thermisch unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre behandelte und damit geöffnete CNH-Materialien, die eine vierfach größere spezifische Oberfläche von 808 m<sup>2</sup>/g aufweisen, elektrochemisch analysiert. Bei der elektrochemischen Untersuchung der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien zeigten sich schnell mehrere Aspekte, die für eine mögliche Anwendung der CNH-Materialien als Anodenmaterial in Li-Ionen-Batterien von hoher Relevanz sind. Zum einen war zu beobachten, dass die CNH-Materialien ohne ein bindendes Additiv, also binderfrei, auf dem verwendeten Stromableiter aufgebracht werden konnten. Dies ist in der späteren Anwendung in Li-Ionen-Batterien von großem Vorteil, da hierdurch Gewicht und Kosten zu sparen, aber auch eine höhere Kapazität und Energiedichte zu erhalten sind. Zum anderen demonstrieren sowohl die nativen als auch CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien ein ausgezeichnetes Zyklierungsverhalten bei einer konstanten C-Rate von 1C. So ergaben sich nach 200 Zyklen Entladekapazitäten von 140 bzw. 316 mAh/g für native und CO<sub>2</sub> behandelte CNH-Materialien. Dies veranschaulicht einerseits den Effekt der deutlich vergrößerten spezifischen Oberfläche der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien auf die elektrochemische Leistung. Andererseits wird das Potenzial der CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien als Ersatz für Graphit veranschaulicht, da sie sich mit einer Kapazität von 316 mAh/g nach 200 Zyklen bei einer C-Rate von 1C nahe der praktischen sowie der theoretischen Kapazitäten von Graphit mit 335 bzw. 372 mAh/g befinden.<sup>[1,2]</sup>

Leider traten jedoch bei der Reproduktion dieser Daten deutlich schwankende Kapazitäten über verschiedene Li-Ionen-Zellen hinweg auf. Ursächlich hierfür waren graphitische Verunreinigungen innerhalb der CNH-Materialien, die bei der zur Elektrodenpräparation verwendeten Menge an CNH-Materialien deutliche Einflüsse auf deren elektrochemische Leistung hatten. Nach der Aufreinigung der nativen CNH-Materialien durch Zentrifugation, konnten diese graphitischen Strukturen von den CNH-Materialien zu Teilen separiert werden. Hieraus resultierend war eine reproduzierbare Kapazität über verschiedene Li-Ionen-Zellen festzustellen. Des Weiteren zeigte sich, dass die Kapazität der zentrifugierten CNH-Materialien bei 246 mAh/g liegt und damit zwischen der Leistung der nativen und CO<sub>2</sub> behandelten CNH-Materialien einzuordnen ist. Dementsprechend konnte durch die Zentrifugation nativer CNH-Materialien zum einen eine signifikant verbesserte Reproduzierbarkeit der Leistung erzielt werden. Zum anderen führte die Separation der CNH-Materialien von den graphitischen Verunreinigungen zu einer Erhöhung der Kapazität um 76 %. Insbesondere dieser Vergleich repräsentiert den Vorteil des strukturellen Aufbaus der CNH-Materialien gegenüber graphitischen Materialien. Letztlich sollten die erhaltenen Resultate das enorme Potenzial der CNH-Materialien als möglicher Ersatz für übliche Elektroden auf Basis von Graphit demonstriert haben.

---

## Experimenteller Teil

---

### E-1 Liste der verwendeten Geräte

Batteriezellen	Modifizierte Swagelok® PFA-Verschraubung
REM	XL Series, Philips, XL30 FEG
TEM	FEI, Tecnai G2 F20
XRD	Rigaku MiniFlex 600, D/teX Ultra Detektor ( $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ )
Raman	Horiba Jobin Yvon, LabRAM HR 8000 (Argon-Laser, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ )
XPS	Thermo Scientific, K-Alpha XPS Spektrometer ( $\text{Al}_{K\alpha}$ -Strahlung)
BET	Quantachrome™ NOVA3000e
Plasma-Ätzanlage	Diener electronic, Typ Femto
Potentioostat	Bio-Logic, VMP3
TG	Netzsch, TG 209 F1
Röhrenofen	HORST GmbH

### E-2 Liste der verwendeten Chemikalien

Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat, AHM,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (99 %, Alfa Aesar)

Ammoniumparawolframat, APT,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ , (Merck KGaA)

Aluminiumoxid-Membran (Whatman® Anodisc™ 25, Porengröße = 100 nm)

Binderfreie Glasmikrofaserfilter (Whatman® GF/A)

Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O})$  ( $\geq 98 \text{ %}$ , Carl Roth GmbH+Co. KG)

CNH-Materialien, Typ F (TIE GmbH)

Elektrolyt, 1M  $\text{LiPF}_6$  in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (EC:DMC 1:1, 99,9 %, Solvionic SA)

Lithium-Folie (99 %, 0.75 mm x 19 mm, Alfa Aesar)

Lithiumnitrat,  $\text{LiNO}_3$  (ReagentPlus®, Sigma-Aldrich)

N-Methyl-2-pyrrolidon, NMP (Emplura®, Merck KGaA)

Polycarbonat-Membranen (Whatman® Cyclopore™, Porengröße = 100 nm, Durchmesser = 25 mm)

Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol), Pluronic P123® (Sigma-Aldrich)

Polyvinylidenfluorid (PVDF,  $M_w = 180.000 \text{ g/mol}$ , Merck KGaA)

D(+)-Saccharose ( $\geq 99,5 \text{ %}$ , Carl Roth GmbH + Co. KG)

Super P™ Li (Hochreiner Leitruß für Li-Ionen-Batterien, Partikelgröße = 40 nm, BET =  $62 \text{ m}^2/\text{g}$ , TIMCAL)<sup>[235]</sup>

Wolframtrioxid-Nanopulver, Partikelgröße: 30-70 nm, sphärisch (99+ %, ChemPUR)



### E-3 Herstellung der Vorläuferlösungen zur Infiltration der Polycarbonat-Template

Zur Herstellung einer 1 Gew.-% Ammoniumparawolframat-Lösung werden 0,1 g (0,03 mmol) Ammoniumparawolframat (APT,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) in 9,9 mL vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) gegeben und bei 80 °C bis zum vollständigen Lösen erhitzt. Ammoniumparawolframat-Lösungen abweichender Konzentration werden analog erstellt. Ab einer Konzentration von etwa 3 Gewichtsprozent ist das Ammoniumparawolframat nur unvollständig gelöst.

Die verwendeten Ansätze sind in Tabelle E-1 zusammengefasst.

Tabelle E-1: Verwendete Ansätze der Ammoniumparawolframat-Lösungen.

Konzentration <sub>APT</sub> / Gew.-%	Menge <sub>APT</sub> / g; / mmol <sub>wasserfrei</sub>	Menge <sub>VE-Wasser</sub> / g
0,25	0,5; 0,015	19,5
0,5	1; 0,03	19
0,75	1,5; 0,05	18,5
1	0,1; 0,03	9,9
2	0,2; 0,07	9,8

Die Herstellung der Ammoniumheptamolybdat-Lösungen erfolgt nach ähnlichem Verfahren. Die entsprechenden Mengen an Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat (AHM,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) werden in vollentsalztem Wasser gelöst, sodass sich die gewünschte Konzentration einstellt. Ein Erhitzen zum Lösen des Ammoniumheptamolybdat ist nicht notwendig. Die verwendeten Vorläuferlösungen sind in Tabelle E-2 zur Übersicht dargestellt.

Tabelle E-2: Ansätze der Ammoniumheptamolybdat-Lösungen zur Infiltration der Template.

Konzentration <sub>APT</sub> / Gew.-%	Menge <sub>APT</sub> / g; / mmol <sub>wasserfrei</sub>	Menge <sub>VE-Wasser</sub> / g
10	1; 0,81	9
20	2; 1,62	8

### E-4 Befüllung eines Polycarbonat-Templats

Zur Befüllung eines Polycarbonat-Templats (PC-Templat) werden 2,5 mL der entsprechenden Vorläufer-Lösung in das PC-Templat vakuuminfiltriert. Dazu wurde das PC-Templat in einen Filtrationsaufsatz eingesetzt, der Aufsatz verschraubt und die Vorläufer-Lösung mittels Unterdruck (200 mbar, Membranpumpe) filtriert (Abbildung E-1). Das Filtrat wird in einem Auffanggefäß gesammelt und erneut durch das Templat filtriert. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt bis die Vorläufer-Lösung verdampft ist.

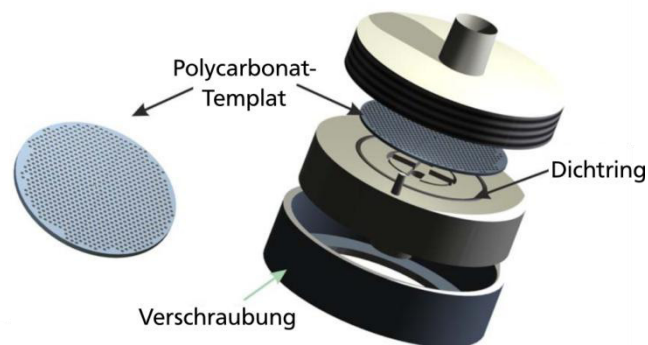


Abbildung E-1: Schematische Darstellung zum verwendeten Teflon-Aufsatz zur Infiltration der Vorläufer-Lösungen in die PC-Templates.<sup>[407]</sup>

Anschließend erfolgt die Trocknung des befüllten PC-Templats für zwei Tage bei 150-200 °C und die Entfernung der PC-Templats. Hierzu wird zum einen das befüllte PC-Templat direkt in Abhängigkeit vom verwendeten Vorläufer unter Luft kalziniert, wobei das PC-Templat verbrennt und das gewünschte Produkt resultiert (Tabelle E-3). Zum anderen wird das Templat mittels Sauerstoffplasma entfernt. Dies findet durch die Behandlung der Vorder- und Rückseite des befüllten Templats für jeweils für 1,5 h bei 200 Watt im O<sub>2</sub>-Plasma (12 sccm) statt, wobei die Temperatur von 30 auf bis zu 170 °C ansteigt. Nach Beendigung dieses Entfernungsprozesses werden Grünkörper erhalten, die abhängig vom eingesetzten Vorläufer, bei verschiedenen Temperaturen unter Luft kalziniert werden (Tabelle E-3).

Tabelle E-3: Verwendete Parameter zur Kalzinierung der Grünkörper.

Vorläufer	Kalzinierungstemperatur / °C; Kalzinierungszeit / h			
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
Ammoniumparawolframat	300; 1	300; 1	550; 1	550; 10
Ammoniumheptamolybdat	300; 1	300; 1	500; 1	500; 10

## E-5 Darstellung der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel mittels Sol-Gel-Prozess

In Anlehnung an die Literatur<sup>[55]</sup> werden LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel mittels Sol-Gel-Prozess synthetisiert, indem 0,7 g Lithiumnitrat (LiNO<sub>3</sub>, 10 mmol) und 1,9 g Cobalt(II)-nitrat Hexahydrat (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, 6,5 mmol) in 50 mL Ethanol unter Rühren und Raumtemperatur gelöst werden. Sobald die Nitrate gelöst sind, erfolgt die Zugabe von 1,4 g des Tensids Pluronic P123<sup>®</sup> (Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol)). Ist auch dieses gelöst, wird die resultierende Lösung unter Rühren auf 50 °C erhitzt, bis ein violettes Gel entstanden ist. Das erhaltene Gel wird in einen Porzellantiegel überführt und bei einer Heizrate von 35 °C pro Minute kalziniert. Die Kalzinierungsbedingungen aus Tabelle E-4 zu entnehmen.

Tabelle E-4: Verwendete Kalzinierungsbedingungen zur Darstellung der LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikel.

Temperatur / °C	550	700	850
Zeit / min	10; 60; 300	10; 60; 300	10; 60; 300

---

## E-6 Elektrodenpräparation für Li-Ionen-Zellen

### E-6.1 Präparation der Elektroden auf Basis der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen

Zur Präparation der Elektroden auf Basis ungeordneter WO<sub>3</sub>-Nanodrähte werden die WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen mit dem leitfähigen Additiv Super P™ Li vermischt. Gleichzeitig erfolgt das Lösen des Binders Polyvinylidenfluorid (PVDF) unter leichtem Erwärmen in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), sodass eine fünf gewichtsprozentige Lösung entsteht. Im Anschluss wird die Lösung aus PVDF und NMP auf das pulvrige, gelb-schwarze Gemisch aus WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen und Super P™ Li gegeben und homogenisiert. Hieraus resultiert eine Art Paste, die ein Massenverhältnis von WO<sub>3</sub>: Super P™ Li:PVDF von 8:1:1 aufweist. Diese Paste wird im Anschluss so auf Kupferfolie mit einem Durchmesser von 13 mm aufgetragen, dass nach der Trocknung für 2 h bei 120 °C im Trockenschrank und über Nacht bei 120 °C unter Vakuum 1-2 mg Aktivmaterial auf der Kupferfolie abgeschieden sind. Die Präparation der Elektroden mit vertikal angeordneten WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen findet über ein ähnliches Verfahren statt. Hierzu wird eine Suspension aus Super P™ Li und PVDF im Massenverhältnis 1:1 in NMP erstellt (1 Gewichtsprozent Super P™ Li /PVDF). Diese Suspension wird anschließend in entsprechender Menge auf die Kupferfolie aufgetragen. Auf dieser beschichteten Kupferfolie werden die WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen so platziert, dass ein Massenverhältnis von 8:1:1 von WO<sub>3</sub> zu Super P™ Li zu PVDF entsteht. Die Elektrode wird im Anschluss erneut zuerst bei 120 °C für 2 h im Trockenschrank und danach über Nacht im Vakuum getrocknet (120 °C). Auch in diesem Fall sollte die Masse des Aktivmaterials 1-2 mg betragen.

### E-6.2 Elektrodenpräparation von WO<sub>3</sub>- und LiCoO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Die Erzeugung von Elektroden basierend auf Nanopartikeln verläuft nahezu identisch zur Präparation der WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen. Dementsprechend werden die jeweiligen Nanopartikel, bestehend aus WO<sub>3</sub> oder LiCoO<sub>2</sub> mit Super P™ Li vermischt und zur Homogenisierung gemörsert. Danach wird das Pulver mit fünf gewichtsprozentiger PVDF/NMP-Lösung verrührt, sodass ein Massenverhältnis von 8:1:1 von Nanopartikeln zu Super P™ Li und PVDF entsteht. Die resultierende Paste wird im Falle der WO<sub>3</sub>-Nanopartikel auf Kupferfolie aufgetragen, wohingegen das Gemisch mit LiCoO<sub>2</sub> auf Aluminiumfolie aufgebracht wird. Anschließend erfolgt die Trocknung für zwei Stunden bei 120 °C im Trockenschrank und 120 °C über Nacht im Vakuum. Die Masse des Aktivmaterials ist auf etwa 1-2 mg einzustellen.

### E-6.3 Erzeugung von Elektroden basierend auf Metalloxid/Kohlenstoff-Kompositmaterialien

Zur Präparation der Elektroden auf Basis der WO<sub>3</sub>/C- und MoO<sub>3</sub>/C-Kompositmaterialien werden Kupferfolien, deren Durchmesser 13 mm beträgt, mit 10 µL einer 10 gewichtsprozentigen, wässrigen Saccharose-Lösung benetzt. Auf die benetzte Kupferfolie wird anschließend 1 mg der jeweiligen Nanodrahtarchitekturen aufgetragen und bei 120 °C im Trockenschrank für eine Stunde getrocknet. Danach wird die Nanodraht/Saccharose-Elektrode im Röhrenofen bei 450 °C für 10 Minuten bei einer Heizrate von 10 °C/min unter Ar-Atmosphäre karbonisiert.

## E-6.4 Elektrodenpräparation der verschiedenen CNH-Materialien

Vor der elektrochemischen Charakterisierung der CNH-Materialien werden die CNH-Materialien des Typen F, die als wässrige Paste vorliegen, bei 200 °C über Nacht im Ofen getrocknet. Die so erzeugten nativen CNH-Materialien werden im nächsten Schritt zur Öffnung ihrer Spitzen thermisch behandelt. Dazu werden die CNH-Materialien im Röhrenofen unter Ar-Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 600 °C erhitzt. Sobald die Temperatur erreicht ist, wird der Argon-Strom durch CO<sub>2</sub>-Atmosphäre ersetzt und die Temperatur für 15 min gehalten. Abschließend findet die Kühlung des Ofens, erneut unter Ar-Atmosphäre statt.<sup>[397]</sup>

Die elektrochemische Charakterisierung der verwendeten CNH-Materialien erfolgt durch die Verwendung von Li-Ionen-Zellen des Swagelok®-Typs. Hierzu werden im ersten Schritt die Arbeitselektroden auf Basis der CNH-Materialien sowohl mit als auch ohne Binder präpariert. Im Falle der Präparation mit Binder, werden die CNH-Materialien in einem Verhältnis von 9:1 mit dem Binder PVDF in NMP vermischt und die resultierende Paste homogen auf Kupferfolie als Stromableiter aufgetragen. Zur binderfreien Erzeugung einer Arbeitselektrode werden die CNH-Materialien in einer geringen Menge Wasser suspendiert, bis eine Paste entsteht, die die gleichmäßige Beschichtung der Kupferfolie gewährleistet. Anschließend werden die erzeugten Arbeitselektroden über Nacht bei 120 °C im Vakuum getrocknet.

## E-7 Präparation von Li-Ionen-Zellen

Die Präparation der Li-Ionen-Zellen erfolgt innerhalb einer Ar-gefüllten Handschuhbox mit Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen unter 0,1 ppm sowie durch die Verwendung von Zellen des Swagelok®-Typen. Im Falle von Li-Ionen-Halbzellen wird die Arbeitselektrode, beispielsweise eine Elektrode basierend auf den WO<sub>3</sub>-Nanodrahtarchitekturen, der Separator, ein binderfreier Mikroglassfaserfilter der Firma Whatman (GF/A) und Lithium-Folie als Gegen- sowie Referenzelektrode in die Swagelok®-Zelle eingesetzt (Abbildung E-2). Nach der Zugabe des Elektrolyten, 1 M LiPF<sub>6</sub> in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im Verhältnis 1:1 (v/v), wird die Li-Ionen-Zelle verschraubt und für 24 h unter Messbedingungen gelagert. Die Herstellung einer Li-Ionen-Vollzelle verläuft analog, jedoch ist die Lithium-Folie mit dem jeweiligen Anoden- bzw. Kathodenmaterial zu ersetzen.



Abbildung E-2: Verwendete Swagelok®-Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung der Aktivmaterialien. a), b) und c) zeigen die Swagelok®-Zelle verschraubt, offen und von einer anderen Perspektive.

## E-8 Aufbau des Messtands und elektrochemische Charakterisierung der Aktivmaterialien

Zur Durchführung der Cyclovoltammetrie und galvanostatischen Zyklisierung mit Potentialgrenze wird der Mehrkanalpotentiostat VMP3 der Firma Bio-Logic verwendet (Abbildung E-3). Er erlaubt den gleichzeitigen und unabhängigen Betrieb von bis zu 16 elektrochemischen Zellen, die entsprechend des gewählten Swagelok®-Zelltypen in einer Zwei-Elektroden-Konfiguration an die Verbindungskabel angeschlossen werden. Nach der Lagerung der präparierten Li-Ionen-Halb- oder Vollzellen für 24 Stunden in den dafür vorgesehenen elektrisch isolierenden Halterungen unter Raumbedingungen können die verschiedenen Zellanordnungen innerhalb des gewünschten Spannungsbereichs betrieben werden. Hierzu wird die gewünschte Charakterisierungsmethode mit der Software EC-Lab geladen, die nötigen Parameter zur Analyse der Li-Ionen-Zellen programmiert und an den Mehrkanalpotentiostat übertragen. Entsprechend der gewählten Parameter erfolgt die Cyclovoltammetrie an potenziellen Anodenmaterialien im Spannungsbereich von 0,01-3 V, wohingegen Kathodenmaterialien zwischen 2,5 und 4,25 V zyklisiert werden. Als Vorschubgeschwindigkeit wird in der Regel  $200 \mu\text{V/s}$  verwendet. Die galvanostatische Zyklisierung findet in Analogie zur CV in identischen Spannungsbereichen statt. Zur Zyklisierung werden verschiedenen C-Raten verwendet, die sich auf die theoretische Kapazität des jeweiligen Aktivmaterials beziehen. Die Auswertung der aufgezeichneten Messdaten erfolgt im Anschluss an CV und GCPL erneut die Software EC-Lab verwendet. Als Normierung zur Berechnung der Kapazität dient die Gesamtmasse der Elektrode abzüglich der Masse des Stromableiters.



Abbildung E-3: Aufbau des Messtands (VMP3) zur elektrochemischen Charakterisierung der Aktivmaterialien



---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] J. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.
- [2] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [3] Y. Sun, N. Liu, Y. Cui, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16071.
- [4] S. H. Yu, S. H. Lee, D. J. Lee, Y. E. Sung, T. Hyeon, *Small* **2016**, *12*, 2146–2172.
- [5] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [6] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [7] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science* **2011**, *334*, 928–935.
- [8] B. Scrosati, J. Garche, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2419–2430.
- [9] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. a. DiLeo, R. P. Raffaele, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 638.
- [10] S. Yoon, S. G. Woo, K. N. Jung, H. Song, *J. Alloys Compd.* **2014**, *613*, 187–192.
- [11] Y. He, M. Gu, H. Xiao, L. Luo, Y. Shao, F. Gao, Y. Du, S. X. Mao, C. Wang, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 6244–6247.
- [12] J. Tarascon, P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, *Nature* **2000**, *407*, 496–499.
- [13] Y. S. Jung, S. Lee, D. Ahn, A. C. Dillon, S. H. Lee, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 286–291.
- [14] Q. Zhong, J. R. Dahn, K. Colbow, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 2554–2560.
- [15] T. Tsumura, M. Inagaki, *Solid State Ionics* **1997**, *104*, 183–189.
- [16] K. Qi, J. Wei, M. Sun, Q. Huang, X. Li, Z. Xu, W. Wang, X. Bai, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 15222–15225.
- [17] C.-L. Liu, Y. Wang, C. Zhang, X.-S. Li, W.-S. Dong, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *143*, 1111–1118.
- [18] S. Yoon, C. Jo, S. Y. Noh, C. W. Lee, J. H. Song, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11060–11066.
- [19] F. Ma, A. Yuan, J. Xu, P. Hu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 15531–15541.
- [20] C. Daniel, J. O. Besenhard, Eds., *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**.
- [21] R. Chen, T. Zhao, X. Zhang, L. Li, F. Wu, *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 423–444.
- [22] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.
- [23] T. S. Arthur, D. J. Bates, N. Cirigliano, D. C. Johnson, P. Malati, J. M. Mosby, E. Perre, M. T. Rawls, A. L. Prieto, B. Dunn, *MRS Bull.* **2011**, *36*, 523–531.
- [24] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, H. S. White, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4463–4492.
- [25] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bourg, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 226–252.
- [26] B. L. Ellis, P. Knauth, T. Djenizian, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3368–3397.
- [27] X. P. Wang, B. Q. Yang, H. X. Zhang, P. X. Feng, *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2*, 405–409.
- [28] B. Cao, J. Chen, X. Tang, W. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2323.
- [29] J. Zhang, J. Tu, X. Xia, X. Wang, C. Gu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5492.
- [30] A. Mozalev, V. Khatko, C. Bittencourt, A. W. Hassel, G. Gorokh, E. Llobet, X. Correig, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6482–6493.
- [31] R. Artzi-Gerlitz, K. D. Benkstein, D. L. Lahr, J. L. Hertz, C. B. Montgomery, J. E. Bonevich, S. Semancik, M. J. Tarlov, *Sensors Actuators B Chem.* **2009**, *136*, 257–264.
- [32] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [33] T. P. Heins, *Entwicklung impedanzspektroskopie-basierter Methoden zur mechanistischen Untersuchung der Bildung von Oberflächenfilmen auf Lithium-Ionen-Elektroden*, Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, **2015**.
- [34] J. Jamnik, M. Gaberscek, *MRS Bull.* **2009**, *34*, 942–948.
- [35] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 397–403.
- [36] E. Peled, S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1703–A1719.

- 
- [37] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D. L. Wood, *Carbon N. Y.* **2016**, *105*, 52–76.
- [38] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [39] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, **2002**.
- [40] M. D. Levi, D. Aurbach, in *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2012**.
- [41] S. Wenzel, T. Hara, J. Janek, P. Adelhelm, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3342.
- [42] M. R. Palacín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2565–2575.
- [43] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Mater. Today* **2015**, *18*, 252–264.
- [44] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5364–5457.
- [45] D. Deng, *Energy Sci. Eng.* **2015**, *3*, 385–418.
- [46] H. Tian, F. Xin, X. Wang, W. He, W. Han, *J Materiomics* **2015**, *1*, 153–169.
- [47] T. D. Hatchard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838–A842.
- [48] S. Li, J. Niu, Y. C. Zhao, K. P. So, C. A. C. C. A. C. Wang, C. A. C. C. A. C. Wang, J. Li, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7872.
- [49] B. Jerliu, E. Hüger, L. Dörrer, B. K. Seidlhofer, R. Steitz, V. Oberst, U. Geckle, M. Bruns, H. Schmidt, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9395–9399.
- [50] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotech.* **2008**, *3*, 31–35.
- [51] M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 185–204.
- [52] X. Y. Li, B. Zhang, Z. G. Zhang, L. H. He, H. Li, X. J. Huang, F. W. Wang, *Powder Diffraction* **2014**, *29*, 248–253.
- [53] A. K. Padhi, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1188.
- [54] I. Rodrigues, J. Wontcheu, D. D. MacNeil, *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 1878–1886.
- [55] M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H. S. Zhou, I. Honma, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 612–615.
- [56] Y. Zhao, Y. Sha, Q. Lin, Y. Zhong, M. O. Tade, Z. Shao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 1787–1794.
- [57] E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paiva-Santos, L. O. S. Bulhões, *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 91–102.
- [58] J. N. Reimers, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2091.
- [59] A. Ueda, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 2972.
- [60] R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. I. F. David, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 327–337.
- [61] H. Tukamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3164.
- [62] Y. Takahashi, N. Kijima, K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, J. Akimoto, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 313–321.
- [63] M. D. Levi, G. Salitra, B. H. Markovsky Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1279–1289.
- [64] S. Venkatraman, Y. Shin, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6*, A9–A12.
- [65] G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A5019–A5025.
- [66] A. Sakti, J. J. Michalek, E. R. H. Fuchs, J. F. Whitacre, *J. Power Sources* **2015**, *273*, 966–980.
- [67] H. Berg, J. O. Thomas, W. Liu, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **1998**, *112*, 165–168.
- [68] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [69] H. O. Pierson, in *Handbook of Carbon, Graph. Diamonds and Fullerenes*, Elsevier, **1993**, pp. 43–69.
- [70] R. E. Franklin, *Proc. R. Soc. London* **1951**, *A 209*, 196–218.
- [71] J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong, B. M. Way, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1179–1191.
- [72] A. Satoh, *Solid State Ionics* **1995**, *80*, 291–298.
- [73] K. Takei, N. Terada, K. Kumai, T. Iwahori, T. Uwai, T. Miura, *J. Power Sources* **1995**, *55*, 191–195.
- [74] T. Zheng, J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 3061–3071.
- [75] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science* **1994**, *264*, 556–558.

- 
- [76] A. Mabuchi, *TANSO* **1994**, 298–306.
- [77] S. Wang, Y. Matsumura, T. Maeda, *Synth. Met.* **1995**, 71, 1759–1760.
- [78] J. S. Xue, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3668–3677.
- [79] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, *Science* **1995**, 270, 590–593.
- [80] T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2581–2590.
- [81] T. Zheng, J. S. Xue, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 389–393.
- [82] J. R. Dahn, W. Xing, Y. Gao, *Science* **1997**, 35, 825–830.
- [83] Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1873–1878.
- [84] T. Zheng, W. R. McKinnon, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 2137–2145.
- [85] K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, H. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 716–720.
- [86] V. S. Vidyarthi, M. Hofmann, A. Savan, K. Sliozberg, D. König, R. Beranek, W. Schuhmann, A. Ludwig, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 4724–4731.
- [87] I. M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, et al., *J. Catal.* **2012**, 294, 119–127.
- [88] J. Li, Y. Liu, Z. Zhu, G. Zhang, T. Zou, Z. Zou, S. Zhang, D. Zeng, C. Xie, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2409.
- [89] Z. Meng, A. Fujii, T. Hashishin, N. Wada, T. Sanada, J. Tamaki, K. Kojima, H. Haneoka, T. Suzuki, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1134–1141.
- [90] B. Cao, J. Chen, X. Tang, W. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2323.
- [91] M. Hübner, C. E. Simion, A. Haensch, N. Barsan, U. Weimar, *Sensors Actuators B Chem.* **2010**, 151, 103–106.
- [92] R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, P. M. S. Monk, *Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**.
- [93] C. Borchard-Tuch, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 430–431.
- [94] P. J. Wojcik, L. Santos, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, *Nanoscale* **2015**, 7, 1696–1708.
- [95] E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans, *Solid State Ionics* **1999**, 123, 67–74.
- [96] P. G. Dickens, M. S. Whittingham, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, 22, 30.
- [97] L. Bartha, A. B. Kiss, T. Szalay, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **1995**, 13, 77–91.
- [98] M. Kawaminami, T. Hirose, *J. Phys. Soc. Japan* **1979**, 46, 864–870.
- [99] I. B. Bersuker, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1351–1390.
- [100] K. Meisel, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1932**, 207, 121–128.
- [101] P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogts, *J. Phys. Chem. Solids Vol* **1995**, 56, 1305–1315.
- [102] F. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 8345–8353.
- [103] A. F. Holleman, E. und Nils Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [104] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 429–434.
- [105] K. Huang, Q. Pan, F. Yang, S. Ni, X. Wei, D. He, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41, 155417.
- [106] A. J. Schultz, H. Horiuchi, H. B. Krause, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1986**, 42, 641–644.
- [107] M. Sasidharan, N. Gunawardhana, M. Yoshio, K. Nakashima, *Nano Energy* **2012**, 1, 503–508.
- [108] Z. Gu, H. Li, T. Zhai, W. Yang, Y. Xia, Y. Ma, J. Yao, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 98–105.
- [109] X. Duan, S. Xiao, L. Wang, H. Huang, Y. Liu, Q. Li, T. Wang, *Nanoscale* **2015**, 7, 2230–2234.
- [110] P. Delichere, P. Falaras, M. Froment, A. H. Goff, B. Agius, *Thin Solid Films* **1988**, 161, 35–46.
- [111] H. Tong, Y. Xu, X. Cheng, X. Zhang, S. Gao, H. Zhao, L. Huo, *Electrochim. Acta* **2016**, 210, 147–154.
- [112] K. Bao, W. Mao, G. Liu, L. Ye, H. Xie, S. Ji, D. Wang, C. Chen, Y. Li, *Nano Res.* **2017**, 10, 1903–1911.
- [113] D. M. Kim, S. J. Kim, Y. W. Lee, D. H. Kwak, H. C. Park, M. C. Kim, B. M. Hwang, S. Lee, J. H. Choi, S. Hong, et al., *Electrochim. Acta* **2015**, 163, 132–139.
-

- [114] W. J. Li, Z. W. Fu, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 2447–2452.
- [115] J. Yin, H. Cao, J. Zhang, M. Qu, Z. Zhou, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 759–769.
- [116] Y. Qiu, G. L. Xu, Q. Kuang, S. G. Sun, S. Yang, *Nano Res.* **2012**, *5*, 826–832.
- [117] X.-Y. Xue, B. He, S. Yuan, L.-L. Xing, Z.-H. Chen, C.-H. Ma, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 395702.
- [118] Z. F. Huang, J. Song, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, J. J. Zou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5309–5327.
- [119] I. M. Szilágyi, I. Sajó, P. Király, G. Tárkányi, A. L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, J. Madarász, G. Pokol, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *98*, 707–716.
- [120] I. M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A. L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4116–4125.
- [121] I. M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, et al., *J. Catal.* **2012**, *294*, 119–127.
- [122] J. Lee, C. Jo, B. Park, W. Hwang, H. I. Lee, S. Yoon, J. Lee, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10147–10155.
- [123] G. Ning, B. Haran, B. N. Popov, *J. Power Sources* **2003**, *117*, 160–169.
- [124] E. M. Krieger, C. B. Arnold, *J. Power Sources* **2012**, *210*, 286–291.
- [125] L. Fransson, T. Eriksson, K. Edström, T. Gustafsson, J. . Thomas, *J. Power Sources* **2001**, *101*, 1–9.
- [126] N. Kumagai, Z. Liu, J. Lee, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, 394–400.
- [127] Q. Wang, Z. Wen, Y. Jeong, J. Choi, K. Lee, J. Li, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3116–3120.
- [128] D.-M. Kim, S.-J. Kim, Y.-W. Lee, D.-H. Kwak, H.-C. Park, M.-C. Kim, B.-M. Hwang, S. Lee, J.-H. Choi, S. Hong, et al., *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 132–139.
- [129] Y. Li, W. Luo, N. Qin, J. Dong, J. Wei, W. Li, S. Feng, J. Chen, J. Xu, A. A. Elzatahry, et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 9035–9040.
- [130] D. Chandra, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 12606–12609.
- [131] Y.-H. Yin, C.-A. Ma, Z.-P. Wu, L.-T. Chen, Y.-Q. Chu, *Rare Met.* **2015**, DOI 10.1007/s12598-015-0485-6.
- [132] X. Yuxing, T. Qiangqiang, T. Zilong, Z. Zhongtai, Y. Zhangfu, *Rare Met. Mater. Eng.* **2010**, *39*, 753–755.
- [133] N. Shankar, M. F. Yu, S. P. Vanka, N. G. Glumac, *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 771–774.
- [134] J. Zhou, Y. Ding, S. Z. Deng, L. Gong, N. S. Xu, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2107–2110.
- [135] X. Zhang, L. Gong, K. Liu, Y. Cao, X. Xiao, W. Sun, X. Hu, Y. Gao, J. Chen, J. Zhou, et al., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5292–5296.
- [136] I. M. Szilágyi, F. Hange, J. Madarász, G. Pokol, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3413–3418.
- [137] J. Wienold, R. E. Jentoft, T. Ressler, *Eur. J. Inorg. Chem* **2003**, 1058–1017.
- [138] R. Murugan, H. Chang, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2001**, 3125.
- [139] A. K. Prasad, D. J. Kubinski, P. I. Gouma, *Sensors Actuators B Chem.* **2003**, *93*, 25–30.
- [140] J. S. Cross, G. L. Schrader, *Thin Solid Films* **1995**, *259*, 5–13.
- [141] K. Kalantar-zadeh, J. Tang, M. Wang, K. L. Wang, A. Shailos, K. Galatsis, R. Kojima, V. Strong, A. Lech, W. Wlodarski, et al., *Nanoscale* **2010**, *2*, 429–33.
- [142] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2115–2119.
- [143] J. Zhang, P. Song, J. Li, Z. Yang, Q. Wang, *Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *249*, 458–466.
- [144] C. V. Ramana, I. B. Troitskaia, V. V. Atuchin, M. Ramos, D. Ferrer, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2010**, *28*, 726.
- [145] D. Parviz, M. Kazemeini, a. M. Rashidi, K. Jafari Jozani, *J. Nanoparticle Res.* **2009**, *12*, 1509–1521.
- [146] M. F. Hassan, Z. P. Guo, Z. Chen, H. K. Liu, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2372–2376.
- [147] J. Gong, W. Zeng, H. Zhang, *Mater. Lett.* **2015**, *154*, 170–172.
- [148] J. S. Chen, Y. L. Cheah, S. Madhavi, X. W. Lou, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8675–8678.
- [149] U. K. Sen, S. Mitra, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11123.
- [150] L. Zhou, L. Yang, P. Yuan, J. Zou, Y. Wu, C. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21868–21872.
- [151] L. Cai, P. M. Rao, X. Zheng, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 872–877.
- [152] J. Zhou, N.-S. Xu, S.-Z. Deng, J. Chen, J.-C. She, Z.-L. Wang, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1835–1840.



- [153] P. Meduri, E. Clark, J. H. Kim, E. Dayalan, G. U. Sumanasekera, M. K. Sunkara, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1784–1788.
- [154] D. Scanlon, G. Watson, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4636–4645.
- [155] K. Inzani, M. Nematollahi, F. Vullum-Bruer, T. Grande, T. W. Reenaas, S. M. Selbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 9232–9245.
- [156] H. Sitepu, *Powder Diffr.* **2009**, *24*, 315–326.
- [157] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, B. A. Gregg, *Nature* **1996**, *383*, 608–610.
- [158] J. N. Yao, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **1992**, *355*, 624–626.
- [159] Y. Li, H. Sun, X. Cheng, Y. Zhang, K. Zhao, *Nano Energy* **2016**, *27*, 95–102.
- [160] Y. Sun, J. Wang, B. Zhao, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4736.
- [161] J. G. Choi, L. T. Thompson, *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93*, 143–149.
- [162] B. Guo, X. Fang, B. Li, Y. Shi, C. Ouyang, Y. S. Hu, Z. Wang, G. D. Stucky, L. Chen, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 457–463.
- [163] T. Leisegang, A. A. Levin, J. Walter, D. C. Meyer, *Cryst. Res. Technol.* **2005**, *40*, 95–105.
- [164] A. Magnéli, G. Andersson, G. Sundkvist, G. Sundkvist, *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1378–1381.
- [165] J. R. Dahn, W. R. McKinnon, *Solid State Ionics* **1987**, *23*, 1–7.
- [166] L. Zeng, C. Zheng, C. Deng, X. Ding, M. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2182–2187.
- [167] J. J. Auborn, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 638.
- [168] J. H. Ku, Y. S. Jung, K. T. Lee, C. H. Kim, S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A688.
- [169] H. Li, P. Balaya, J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A1878.
- [170] D. Wu, R. Shen, R. Yang, W. Ji, M. Jiang, W. Ding, L. Peng, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 44697.
- [171] J. Ding, S. A. Abbas, C. Hanmandlu, L. Lin, C.-S. Lai, P.-C. Wang, L.-J. Li, C.-W. Chu, C.-C. Chang, *J. Power Sources* **2017**, *348*, 270–280.
- [172] J. Ni, G. Wang, J. Yang, D. Gao, J. Chen, L. Gao, Y. Li, *J. Power Sources* **2014**, *247*, 90–94.
- [173] Y. Xu, R. Yi, B. Yuan, X. Wu, M. Dunwell, Q. Lin, L. Fei, S. Deng, P. Andersen, D. Wang, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 309–314.
- [174] Y. Sun, X. Hu, J. C. Yu, Q. Li, W. Luo, L. Yuan, W. Zhang, Y. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2870.
- [175] L. Yang, L. Liu, Y. Zhu, X. Wang, Y. Wu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13148.
- [176] Q. Tang, Z. Shan, L. Wang, X. Qin, *Electrochim. Acta* **2012**, *79*, 148–153.
- [177] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [178] Y.-T. Cheng, M. W. Verbrugge, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 83521.
- [179] P. Balaya, A. J. Bhattacharyya, J. Jamnik, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, J. Maier, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 171–178.
- [180] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377.
- [181] R. Mukherjee, R. Krishnan, T. M. Lu, N. Koratkar, *Nano Energy* **2012**, *1*, 518–533.
- [182] H. Li, H. Zhou, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1201.
- [183] P. Oh, S. Myeong, W. Cho, M. J. Lee, M. Ko, H. Y. Jeong, J. Cho, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5965–5972.
- [184] A. Kolmakov, M. Moskovits, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 151–180.
- [185] U. Dettlaff-Weglikowska, J. Yoshida, N. Sato, S. Roth, *ECS Trans.* **2010**, *25*, 211–217.
- [186] O. Rosas, J. Saunders, H. Castaneda, *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 77–86.
- [187] L. Su, Y. Jing, Z. Zhou, *Nanoscale* **2011**, *3*, 3967.
- [188] Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang, H. Zhou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 7461–7465.
- [189] Y. Qiu, K. Yan, S. Yang, *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46*, 8359–8361.
- [190] A. M. Hashem, A. E. Abdel Ghany, K. Nikolowski, H. Ehrenberg, *Ionics (Kiel)*. **2010**, *16*, 305–310.
- [191] Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, Y. P. Wu, H. Q. Wu, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 1228–1232.
- [192] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1294.
- [193] B. Speiser, *Chem. unserer Zeit* **1981**, *15*, 62–67.



- 
- [194] J. Heinze, *Angew. Chemie* **1984**, 96, 823–840.
- [195] B. Speiser, *Chem. unserer Zeit* **1981**, 15, 21–26.
- [196] S.-I. Pyun, H.-C. Shin, J.-W. Lee, J.-Y. Go, *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [197] U. Schubert, in *Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, pp. 1–28.
- [198] H. K. Schmidt, *Chem. unserer Zeit* **2001**, 35, 176–184.
- [199] J. Mosa, M. Aparicio, in *Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, pp. 1071–1118.
- [200] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chemie* **1998**, 110, 22–47.
- [201] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie Der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [202] J. Livage, *Solid State Ionics* **1996**, 84, 205–211.
- [203] H. d'Amour, R. Allmann, *Zeitschrift für Krist.* **1972**, 136, 23–47.
- [204] G. Jander, D. Mojert, T. Aden, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1929**, 180, 129–149.
- [205] E. Della Gaspera, M. Guglielmi, A. Martucci, in *Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, pp. 1173–1206.
- [206] A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepp, *Mater. Horiz.* **2016**, 3, 91–112.
- [207] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in *Sol-Gel Science* (Eds.: C.J. Brinker, G.W. Scherer), Academic Press, San Diego, **1990**, p. xvi-18.
- [208] F. Schüth, *Angew. Chemie* **2003**, 115, 3730–3750.
- [209] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 738–755.
- [210] Y. Li, X.-Y. Yang, Y. Feng, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2012**, 37, 1–74.
- [211] X. Zhao, F. Muench, S. Schaefer, C. Fasel, U. Kunz, S. Ayata, S. Liu, H. J. Kleebe, W. Ensinger, *Mater. Lett.* **2017**, 187, 56–59.
- [212] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, VCH, Weinheim, **2000**.
- [213] GE Healthcare Life Science, “Whatman Cyclopore PC Polycarbonate Membrane Filters,” zu finden unter [http://www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/catalog/en/GELifeSciences-de/products/AlternativeProductStructure\\_21467/28420634](http://www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/catalog/en/GELifeSciences-de/products/AlternativeProductStructure_21467/28420634), **2017**.
- [214] M. Ali, *Functionalization and Application of Ion Track-Etched Nanochannels in Polymer Membranes*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [215] B. N. Jang, C. A. Wilkie, *Thermochim. Acta* **2005**, 426, 73–84.
- [216] X. Li, M. Huang, *Polym. Int.* **1999**, 48, 387–391.
- [217] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, H. H. Carstensen, G. Barney Ellison, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, DOI 10.1063/1.3675902.
- [218] J. Q. Liu, Z. L. Xu, K. G. Zhou, *J. Memb. Sci.* **2004**, 240, 1–9.
- [219] Jena Bioscience, **2011**.
- [220] L. Gao, F. Qu, X. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 7367.
- [221] F. Nouroozi, F. Farzaneh, *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 484–488.
- [222] N. Desai, S. Mali, *J. Nanomed. Nanotechnol.* **2015**, 6, DOI 10.4172/2157-7439.1000338.
- [223] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**.
- [224] L. Spieß, G. Teicher, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [225] D. H. M. Buchold, *Ein Beitrag zur Darstellung komplexer nanoskaliger Cyanide und Oxide sowie nanoskaliger Hohlkugeln in w/o-Mikroemulsionen*, Dissertation, Cuvillier Verlag, **2007**.
- [226] Y. Fujioka, J. Frantti, a. M. Asiri, a. Y. Obaid, H. Jiang, R. M. Nieminen, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 17029–17039.
- [227] G. L. Frey, A. Rothschild, J. Sloan, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 300–314.
- [228] K. Senthil, K. Yong, *Nanotechnology* **2007**, 18, 395604.
- [229] M. Boulova, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 425–434.

- [230] G. A. De Wijs, P. K. De Boer, R. A. De Groot, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, 2684–2693.
- [231] T. H. Fleisch, G. J. Mains, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 780.
- [232] T. Brezesinski, D. F. Rohlfiing, S. Sallard, M. Antonietti, B. M. Smarsly, *Small* **2006**, *2*, 1203–1211.
- [233] C. Bittencourt, A. Felten, F. Mirabella, P. Ivanov, E. Llobet, M. A. P. Silva, L. A. O. Nunes, J. J. Pireaux, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 6813–6822.
- [234] M. M. Rahman, A. M. Glushenkov, T. Ramireddy, T. Tao, Y. Chen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 4910–6.
- [235] TIMCAL, *The Power of Synergies*, **2010**.
- [236] Z. Liu, P. Li, Y. Dong, Q. Wan, F. Zhai, A. A. Volinsky, X. Qu, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *394*, 70–77.
- [237] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [238] S. W. Oh, S. T. Myung, S. M. Oh, K. H. Oh, K. Amine, B. Scrosati, Y. K. Sun, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4842–4845.
- [239] H. Ni, J. Liu, L.-Z. Fan, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2164–8.
- [240] I. F. Myronyuk, V. I. Mandzyuk, V. M. Sachko, V. M. Gun'ko, *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11*, 508.
- [241] D. Dasgupta, F. Demichelis, A. Tagliaferro, *Philos. Mag. Part B* **1991**, *63*, 1255–1266.
- [242] F. Balon, V. Stolojan, S. R. P. Silva, M. Michalka, A. Kromka, *Vacuum* **2005**, *80*, 163–167.
- [243] S. E. Ong, S. Zhang, H. Du, G. Tan, *Diam. Relat. Mater.* **2007**, *16*, 1823–1827.
- [244] M. P. Soriaga, J. Stickney, L. A. Bottomley, Y.-G. Kim, *Thin Films: Preparation, Characterization, Applications*, Springer US, Boston, MA, **2002**.
- [245] G. P. Wirtz, L. B. Sis, J. S. Wheeler, *J. Catal.* **1975**, *38*, 196–205.
- [246] S. Guimond, D. Gobke, J. M. Sturm, Y. Romanyshyn, H. Kuhlenbeck, M. Cavalleri, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8746–8757.
- [247] E. Filipek, I. Rychlowska-Himmel, A. Paczesna, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *109*, 711–716.
- [248] E. Buie, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1977–1981.
- [249] W. Luo, C. Bommier, Z. Jian, X. Li, R. Carter, S. Vail, Y. Lu, J. J. Lee, X. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2626–2631.
- [250] N. D. Lysenko, P. S. Yaremov, V. G. Ilyin, M. V. Ovcharova, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 4465–4470.
- [251] M. Armandi, B. Bonelli, F. Geobaldo, E. Garrone, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 414–420.
- [252] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2281–2289.
- [253] J. Wang, X. Sun, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5163–5185.
- [254] J.-K. Kim, J.-W. Choi, G. S. Chauhan, J.-H. Ahn, G.-C. Hwang, J.-B. Choi, H.-J. Ahn, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 8258–8264.
- [255] R. Fu, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, B. Zheng, J. Liu, J. Satcher, T. F. Baumann, *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *318*, 223–232.
- [256] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 468–474.
- [257] P. K. Chu, L. Li, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *96*, 253–277.
- [258] L. Mao, Y. Zhang, Y. Hu, K. H. Ho, Q. Ke, H. Liu, Z. Hu, D. Zhao, J. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9307–9313.
- [259] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107.
- [260] E. H. Lock, D. Y. Petrovykh, P. Mack, T. Carney, R. G. White, S. G. Walton, R. F. Fernsler, *Langmuir* **2010**, *26*, 8857–8868.
- [261] V. Winkler, T. Hanemann, M. Bruns, *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 361–369.
- [262] M. M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu, J.-O. Müller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205–4212.
- [263] S. T. Mitchell, N. Frese, A. Götzhäuser, A. Bowers, K. Sattler, *Carbon N. Y.* **2015**, *95*, 434–441.
- [264] R. Blume, D. Rosenthal, J. P. Tessonnier, H. Li, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2871–2881.
- [265] Q. Zhao, X. Wang, J. Liu, H. Wang, Y. Zhang, J. Gao, Q. Lu, H. Zhou, *Electrochim. Acta* **2015**, *154*, 110–118.

- [266] A. Fujimoto, Y. Yamada, M. Koinuma, S. Sato, *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 6110–6114.
- [267] B. Xu, S. Yue, Z. Sui, X. Zhang, S. Hou, G. Cao, Y. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2826.
- [268] J. A. Maciá-Agulló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, U. Wild, D. S. Su, R. Schlögl, *Catal. Today* **2005**, *102–103*, 248–253.
- [269] K. Tang, R. J. White, X. Mu, M. M. Titirici, P. A. Van Aken, J. Maier, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 400–403.
- [270] R. Song, H. Song, J. Zhou, X. Chen, B. Wu, H. Y. Yang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12369.
- [271] M. Wu, J. Chen, C. Wang, F. Wang, B. Yi, *Electrochim. Acta* **2013**, *105*, 462–467.
- [272] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2664–2680.
- [273] M. M. Titirici, A. Thomas, S. Yu, J.-O. Müller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205–4212.
- [274] X. Cui, M. Antonietti, S. H. Yu, *Small* **2006**, *2*, 756–759.
- [275] Y. Baek, K. Yong, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1213–1218.
- [276] M. Vasilopoulou, L. C. Palilis, D. G. Georgiadou, A. M. Douvas, P. Argitis, S. Kennou, L. Sygellou, G. Papadimitropoulos, I. Kostis, N. A. Stathopoulos, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1489–1497.
- [277] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, F. Wei, J. G. Zhang, Q. Zhang, *Adv. Sci.* **2015**, *3*, 1–20.
- [278] J. Song, J. Kim, T. Kang, D. Kim, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 42521.
- [279] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6332–6341.
- [280] P. Nieho, S. Passerini, M. Winter, *Langmuir* **2013**.
- [281] B. Philippe, M. Hahlin, K. Edstrom, T. Gustafsson, H. Siegbahn, H. Rensmo, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *163*, A178–A191.
- [282] R. Younesi, A. S. Christiansen, R. Scipioni, D.-T. Ngo, S. B. Simonsen, K. Edstrom, J. Hjelm, P. Norby, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1289–A1296.
- [283] S. Höfle, M. Bruns, S. Strässle, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colsmann, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4113–4116.
- [284] D. H. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 81–86.
- [285] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, D. Kefalas, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *218*, 275–280.
- [286] A. P. Shpak, A. M. Korduban, M. M. Medvedskij, V. O. Kandyba, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2007**, *156–158*, 172–175.
- [287] B. Huang, Y. Jang, Y. Chiang, D. R. Sadoway, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 1365–1369.
- [288] W.-S. Yoon, K.-B. Kim, *J. Power Sources* **1999**, *8182*, 517–523.
- [289] M. Jo, Y.-S. Hong, J. Choo, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A430.
- [290] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113.
- [291] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nanotech.* **2011**, *6*, 534–534.
- [292] R. W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109–121.
- [293] R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 862–868.
- [294] J. Rockenberger, L. Troger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2691–2701.
- [295] M. Okubo, E. Hosono, J. Kim, M. Enomoto, N. Kojima, T. Kudo, H. Zhou, I. Honma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7444–7452.
- [296] M. Antaya, K. Cearns, J. S. Preston, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 2799–2806.
- [297] H. Yan, X. Huang, H. Li, L. Chen, *Solid State Ionics* **1998**, *115*, 0–6.
- [298] B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazerolles, N. Baffier, *Solid State Ionics* **1995**, *80*, 111–118.
- [299] M. Reli, K. Kočí, V. Matějka, P. Kovář, L. Obalová, *Geosci. Eng.* **2012**, *58*, 10–22.
- [300] V. Subramanian, C. L. Chen, H. S. Chou, G. T. K. Fey, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3348–3353.
- [301] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, R. Salot, *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 121–129.
- [302] W. Huang, R. Frech, *Solid State Ionics* **1996**, *86–88*, 395–400.

- 
- [303] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tasaka, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 613–617.
- [304] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, J. P. Pereira-Ramos, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *225*, 356–361.
- [305] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 583–590.
- [306] L. Dahéron, H. Martinez, R. Dedryvère, I. Baraille, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5843–5852.
- [307] J. C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* **2001**, *384*, 23–32.
- [308] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- [309] C. Liu, Z. G. Neale, G. Cao, *Mater. Today* **2016**, *19*, 109–123.
- [310] M. A. Teshager, S. D. Lin, B. J. Hwang, F. M. Wang, S. Hy, A. M. Haregewoin, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 337–345.
- [311] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 939–954.
- [312] M. Takahashi, M. Hayashi, T. Shodai, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 191–196.
- [313] J. Cho, G. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 253–255.
- [314] Z. Chen, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1079–1090.
- [315] Y. Il Jang, N. J. Dudney, D. A. Blom, L. F. Allard, *J. Power Sources* **2003**, *119–121*, 295–299.
- [316] K. Ferchichi, S. Hbaieb, N. Amdouni, V. Pralong, Y. Chevalier, *Ionics (Kiel)*. **2014**, *20*, 1301–1314.
- [317] R. Guo, L. Lu, M. Ouyang, X. Feng, J. M. Tarascon, M. Armand, L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, et al., *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30248.
- [318] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9891.
- [319] C. Peng, L. Yang, S. Fang, J. Wang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, S. Zhao, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 653–662.
- [320] X. Zhang, Y. Tang, F. Zhang, C.-S. Lee, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502588.
- [321] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H. J. Kim, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 247–254.
- [322] B. Flamme, G. Rodriguez Garcia, M. Weil, M. Haddad, P. Phansavath, V. Vidal, A. Chagnes, *Green Chem.* **2017**, *2*, 1828–1849.
- [323] J. Shu, M. Shui, F. Huang, Y. Ren, Q. Wang, D. Xu, L. Hou, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3323–3328.
- [324] S. Jayaraman, V. Aravindan, P. Suresh Kumar, C. L. Wong, S. Ramakrishna, S. Madhavi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8660–8666.
- [325] D. Choi, D. Wang, V. V. Viswanathan, I. T. Bae, W. Wang, Z. Nie, J. G. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, Z. Yang, et al., *Electrochem. commun.* **2010**, *12*, 378–381.
- [326] H. Maleki, J. N. Howard, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1395–1402.
- [327] P. Hofmann, *Hybridfahrzeuge*, Springer-Verlag Wien, Wien, **2014**.
- [328] J. Specovius, *Grundkurs Leistungselektronik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [329] M. B. Pinson, M. Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *160*, A243–A250.
- [330] E. De La Llave, V. Borgel, K. J. Park, J. Y. Hwang, Y. K. Sun, P. Hartmann, F. F. Chesneau, D. Aurbach, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1867–1875.
- [331] Y. Wang, Y. Wang, D. Jia, Z. Peng, Y. Xia, G. Zheng, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1080–1084.
- [332] Carl Roth GmbH + Co. KG, *Sicherheitsdatenblatt zu Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat*, Karlsruhe, **2015**.
- [333] Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, J.-J. Zhu, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 3740.
- [334] M. A. Py, K. Maschke, *Phys. B+C* **1981**, *105*, 370–374.
- [335] T. Siciliano, A. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, M. Tepore, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 687–691.
- [336] M. Dieterle, G. Mestl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 822–826.
-



- [337] J. Światowska-Mrowiecka, S. De Diesbach, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, P. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11050–11058.
- [338] Z. Yuan, L. Si, D. Wei, L. Hu, Y. Zhu, X. Li, Y. Qian, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5091–5101.
- [339] X. Li, J. Xu, L. Mei, Z. Zhang, C. Cui, H. Liu, J. Ma, S. Dou, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3257–3260.
- [340] M. Dieterle, G. Mestl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 822–826.
- [341] M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, M. Picquart, R. Arroyo, G. Córdoba, E. Haro-Poniatowski, *Opt. Mater. (Amst.)* **2011**, *33*, 480–484.
- [342] E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G. Fuentes, J. Alonso, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *127–129*, 674–678.
- [343] S. H. Yu, X. Cui, L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1636–1640.
- [344] J. Xia, L. X. Song, Z. Dang, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7635–7643.
- [345] T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 153–161.
- [346] L. C. Yang, Q. S. Gao, Y. Tang, Y. P. Wu, R. Holze, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 357–360.
- [347] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 425–431.
- [348] K. Nishidate, M. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 245418.
- [349] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 271–9.
- [350] S. Y. Chew, S. H. Ng, J. Wang, P. Novák, F. Krumeich, S. L. Chou, J. Chen, H. K. Liu, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 2976–2983.
- [351] C. Kang, M. Patel, B. Rangasamy, K.-N. Jung, C. Xia, S. Shi, W. Choi, *J. Power Sources* **2015**, *299*, 465–471.
- [352] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, R. Kostecki, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3655–3660.
- [353] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Academic Press, San Diego, **1996**, pp. 870–917.
- [354] N. Karousis, I. Suarez-Martinez, C. P. Ewels, N. Tagmatarchis, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4850–4883.
- [355] S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 165–170.
- [356] M. Yudasaka, S. Iijima, V. H. Crespi, in *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Eds.: A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, pp. 605–629.
- [357] H. Lai, J. Li, Z. Chen, Z. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2325–8.
- [358] Y. Zhao, J. Li, Y. Ding, L. Guan, *Chem. Commun. (Camb.)* **2011**, *47*, 7416–8.
- [359] W. Xu, Z. Wang, Z. Guo, Y. Liu, N. Zhou, B. Niu, Z. Shi, H. Zhang, *J. Power Sources* **2013**, *232*, 193–198.
- [360] Y. Zhao, J. Li, Y. Ding, L. Guan, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 852.
- [361] NEC Corporation, “Advanced materials”, zu finden unter <http://www.nec.com/en/global/rd/lab/iot/technology.html>, **2017**.
- [362] Carbonium, “Single Wall Carbon Nanohorns”, zu finden unter <http://www.carbonium.it/public/site/index.php>, **2017**.
- [363] H. J. Jung, Y. Kim, J. H. Han, M. Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh, Y. A. Kim, K. Kaneko, C. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25877–25883.
- [364] C. M. Yang, Y. J. Kim, J. Miyawaki, Y. A. Kim, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2935–2940.
- [365] G. Pagona, N. Tagmatarchis, J. Fan, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3918–3920.
- [366] K. Ajima, M. Yudasaka, T. Murakami, A. Maigné, K. Shiba, S. Iijima, *Mol. Pharm.* **2005**, *2*, 475–480.
- [367] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- [368] S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, L. C. Qin, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 514–519.
- [369] J. Xu, H. Tomimoto, T. Nakayama, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 2074–2078.



- [370] J. Fan, M. Yudasaka, D. Kasuya, T. Azami, R. Yuge, H. Imai, Y. Kubo, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10756–10759.
- [371] D. Kasuya, M. Yudasaka, K. Takahashi, F. Kokai, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4947–4951.
- [372] S. Shiraishi, H. Mamyouda, *Tanso* **2008**, *6*, 61–66.
- [373] G. Tamura, M. Yudasaka, I. Sumio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, DOI 10.1143/JJAP.48.015003.
- [374] T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake, Y. Kubo, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1330–1334.
- [375] C. Pagura, S. Barison, C. Mortalò, N. Comisso, M. Schiavon, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2012**, *4*, 160–164.
- [376] H. Wang, M. Chhowalla, N. Sano, S. Jia, G. A. J. Amaratunga, *Nanotechnology* **2004**, *15*, 546–550.
- [377] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Faraday trans.* **1994**, *90*, 2799.
- [378] N. Sano, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2004**, *37*, L17–L20.
- [379] TIE GmbH, “Welcome to TIE GmbH”, zu finden unter <http://www.t-i-e.eu/index.php?id=2>, **2017**.
- [380] N. Sano, K. Taniguchi, H. Tamon, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3402–3408.
- [381] K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10210–10216.
- [382] E. Bekyarova, K. Kaneko, D. Kasuya, K. Murata, M. Yudasaka, S. Iijima, *Langmuir* **2002**, *18*, 4138–4141.
- [383] E. Bekyarova, K. Murata, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, H. Tanaka, H. Kahoh, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4681–4684.
- [384] E. Bekyarova, K. Kaneko, M. Yudasaka, D. Kasuya, S. Iijima, A. Huidobro, F. Rodriguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4479–4484.
- [385] S. Zhu, G. Xu, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2538.
- [386] E. Bekyarova, A. Hashimoto, M. Yudasaka, Y. Hattori, K. Murata, H. Kanoh, D. Kasuya, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3711–4.
- [387] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, **2006**.
- [388] J. Xu, Y. Shingaya, H. Tomimoto, O. Kubo, T. Nakayama, *Small* **2011**, *7*, 1169–1174.
- [389] S. Utsuni, J. Miyawaki, H. Tanaka, Y. Hattori, T. Itoi, N. Ichikuni, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14319–14324.
- [390] K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 14–20.
- [391] E. Bekyarova, K. Kaneko, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima, *Phys. B Condens. Matter* **2002**, *323*, 143–145.
- [392] S. Bandow, a. M. Rao, G. U. Sumanasekera, P. C. Eklund, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, S. Iijima, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2000**, *71*, 561–564.
- [393] S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, K. Takahashi, H. Sakai, M. Abe, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5572–5575.
- [394] N. Zydziak, C. Hübner, M. Bruns, A. P. Vogt, C. Barner-Kowollik, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1525–1537.
- [395] M. Vizueté, M. J. Gómez-Escalonilla, M. Barrejón, J. L. G. Fierro, M. Zhang, M. Yudasaka, S. Iijima, P. Atienzar, H. García, F. Langa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1828–1837.
- [396] T. Ohba, K. Murata, K. Kaneko, W. A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuya, M. Yudasaka, S. Iijima, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 371–373.
- [397] D. J. Babu, T. Herdt, S. Okeil, M. Bruns, R. Staudt, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 14267–14275.
- [398] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 1775–1787.
- [399] M. Li, Y. Wu, F. Zhao, Y. Wei, J. Wang, K. Jiang, S. Fan, *Carbon N. Y.* **2014**, *69*, 444–451.
- [400] J. Jin, Z. Q. Shi, C. Y. Wang, *Electrochim. Acta* **2014**, *141*, 302–310.
- [401] E. C. Self, E. C. McRen, P. N. Pintauro, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 208–215.

- 
- [402] B. S. Lee, S. B. Son, K. M. Park, W. R. Yu, K. H. Oh, S. H. Lee, *J. Power Sources* **2012**, 199, 53–60.
- [403] I. H. E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, *Nanoletters* **2008**, 8, 2277.
- [404] F. D. Han, Y. J. Bai, R. Liu, B. Yao, Y. X. Qi, N. Lun, J. X. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 798–801.
- [405] G. Wang, X. Shen, J. Yao, J. Park, *Carbon N. Y.* **2009**, 47, 2049–2053.
- [406] K. R. Wilks, M. Mastalerz, R. M. Bustin, J. V. Ross, *Int. J. Coal Geol.* **1993**, 22, 247–277.
- [407] H. Tempel, Synthese, *Charakterisierung von geordneten 1D-Nanomaterialien und ihre photokatalytischen sowie elektrochemischen Funktionseigenschaften*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2013**.

---

## Erklärung A

---

Tim Herdt  
Schloßstraße 31  
63150 Heusenstamm

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

Darmstadt, 21.03.18

---

## **Erklärung B**

---

Tim Herdt  
Schloßstraße 31  
63150 Heusenstamm

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

Darmstadt, 21.03.18

---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Angaben

Name Tim Herdt  
Adresse Schloßstraße 31  
63150 Heusenstamm  
Geburtsdatum, -ort 17.02.1988, Offenbach am Main

### Promotion

01/2013 - heute Technische Universität Darmstadt, Darmstadt  
  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
  
„Studien zum Zusammenhang elektrochemischer und struktureller Charakteristika in geordneten Metalloxid-Nanodrahtarchitekturen“

### Studium

10/2010 - 11/2012 Technische Universität Darmstadt, Darmstadt  
  
Master-Studiengang Chemie mit dem Schwerpunkt anorganische Chemie  
Abschluss: Master of Science, Note: „sehr gut“ (1,33)  
  
Master-Thesis in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider:  
„Untersuchungen zur Herstellung eindimensionaler Wolframbronzen“

10/2007 - 07/2010 Technische Universität Darmstadt, Darmstadt  
  
Bachelor-Studiengang Chemie  
Abschluss: Bachelor of Science, Note: „gut“ (2,0)  
  
Bachelor-Thesis in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg J. Schneider:  
„Herstellung und Charakterisierung anorganischer Hohlfasern“

### Schulbildung

1998 - 2007 Adolf-Reichwein-Gymnasium, Heusenstamm  
Abschluss: Abitur (Note: 2,6)

---

Darmstadt, 21.03.18

---